Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej
100100162472

H974

Archiwum

EX LIBRIS

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ROSCOE-SCHORLEMMER'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHER THEIL

IN ZWEI BÄNDEN.

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

SIR HENRY E. ROSCOE, L. L. D., F. R. S.,

PROFESSOR EMERIT. DER CHEMIE AN DER VICTORIA-UNIVERSITÄT, MANCHESTER,

UND

ALEXANDER CLASSEN,

DR. PHIL., PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE, AACHEN.

ERSTER BAND.

DRITTE

GÄNZLICH UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 401 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1895.

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

SIR HENRY E. ROSCOE, L. L. D., F. R. S.,

PROFESSOR EMERIT. DER CHEMIE AN DER VICTORIA-UNIVERSITÄT, MANCHESTER,

UND

ALEXANDER CLASSEN,

DR. PHIL., PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE, AACHEN.

ERSTER BAND.

DRITTE GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE

DES

IN FRÜHEREN AUFLAGEN VON ROSCOE UND SCHORLEMMER

BEARBEITETEN WERKES.

MIT 401 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

STAATS-U. UNIV.-BIBLIOTHEK
BRESLAU
TECHNISCHE ABTEILUNG

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1895.

1935. 874

Inv. 20198.

Alle Rechte vorbehalten.

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA Biblioteka Główna (2)
100243N/1

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das vorliegende Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in den früheren Auflagen unter Mitwirkung des verstorbenen Professor C. Schorlemmer herausgegeben) bildet eine vollständige Umarbeitung der zweiten, sowohl durch neue Anordnung des Materials nach dem periodischen System der Elemente, als durch wesentliche Vermehrung desselben. Viele Kapitel sind vollständig umgearbeitet und neue hinzugefügt worden. Besonderer Werth wurde auf die Constitution der Verbindungen, sowie auf Zusammengehörigkeit der einzelnen Elemente gelegt. Das Kapitel über Krystallographie wurde von Herrn Professor H. Baumhauer den heutigen Anschauungen entsprechend völlig umgearbeitet und mit neuen Abbildungen versehen, wofür wir Herrn Baumhauer unseren verbindlichsten Dank ausdrücken.

Entsprechend den früheren Auflagen sind auch bei dieser Neubearbeitung technische Producte und Processe besonders berücksichtigt worden; die betreffenden Kapitel wurden mit einer Anzahl neu ausgeführter Holzschnitte versehen.

Bei der Revision des Werkes wurden wir durch Herrn Dr. B. Neumann, Assistent an der Technischen Hochschule Aachen, auf das eifrigste unterstützt, was uns zu grossem Dank gegen denselben verpflichtet.

London und Aachen, im Mai 1895.

H. E. Roscoe. Alexander Classen.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Geschichtliche Entwickelung der Chemie . . . . . 1 — 34
Einleitung 35
Eigenschaften der Gase 51
Kinetische Theorie der Gase 52
Diffusion der Gase 55
Abweichungen von den Gesetzen von Boyle und Dalton 59
Continuität des flüssigen und festen Zustandes 61
Pictet's Apparat zur Verflüssigung der Gase 64
Siedepunkt der Flüssigkeiten 71
Chemische Verbindungsgesetze 73
Verbindungen nach Volumen 81
Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichtes 86
Dissociation 103
Wässerige Lösungen 110
Ermittelung des Atomgewichtes 112
Werthigkeits- und Valenzlehre 129
Chemische Nomenclatur 145
Das natürliche System der Elemente 150

Wasserstoff 160

Gruppe der Halogene 170
Fluor 170
Chlor 178
Chlor und Wasserstoff 192
Brom 207
Brom und Wasserstoff 211
Jod 215
Jod und Wasserstoff 220
Jod und Chlor 225
Jod und Brom 226

Sauerstoffgruppe 227
Sauerstoff 227
Die Oxyde 247
Ozon 248
Sauerstoff und Wasserstoff 254
Wasser 254
Wassergas 301
Oxyde und Hydroxyde 306
Säuren und Salze 308

Seite

Salze . . . 310
Oxyde und Oxysäuren des Chlors . . . 322
Oxyde und Oxysäuren des Broms . . . 335
Oxyde und Oxysäuren des Jods . . . 337

Schwefel . . . 340
Schwefel und Wasserstoff . . . 349
Schwefel und Chlor . . . 359
Schwefel und Brom . . . 361
Schwefel und Jod . . . 361
Schwefel und Fluor . . . 362
Oxyde und Oxysäuren des Schwefels . . . 362
Chloride und Bromide der Schwefelsäure . . . 406
Polythionsäuren des Schwefels . . . 409

Selen . . . 416
Selen und Wasserstoff . . . 419
Selen und Chlor . . . 420
Selen und Brom . . . 421
Selen und Jod . . . 422
Selen und Fluor . . . 422
Oxyde und Oxysäuren des Selens . . . 423
Selen und Schwefel . . . 426

Tellur . . . 427
Tellur und Wasserstoff . . . 429
Tellur und Chlor . . . 430
Tellur und Brom . . . 430
Tellur und Jod . . . 431
Tellur und Fluor . . . 431
Oxyde und Oxysäuren des Tellurs . . . 431
Tellur und Schwefel . . . 435

Stickstoffgruppe . . . 437
Stickstoff . . . 437
Assimilation des freien Stickstoffes durch Pflanzen . . . 441
Stickstoff und Wasserstoff . . . 442
Verbindungen des Stickstoffes mit den Elementen der Chlorgruppe 465
Oxyde und Oxysäuren des Stickstoffes . . . 468
Verbindungen des Stickstoffes mit Schwefel und Selen . . . 498
Ammoniumsulfonsäuren und Hydroxylamine . . . 502
Amid und Imid der Schwefelsäure . . . 505
Natur der Reaction zwischen Nitriten und Sulfiten . . . 505
Die Atmosphäre . . . 506

Phosphor . . . 523
Phosphor und Wasserstoff . . . 539
Phosphor und Chlor . . . 545
Phosphor und Brom . . . 547
Phosphor und Jod . . . 549
Phosphor und Fluor . . . 550
Oxyde und Oxysäuren des Phosphors . . . 551
Chloride und Bromide der Phosphorsäuren . . . 570
Phosphor und Schwefel . . . 573
Phosphor und Stickstoff . . . 578

Seite

Arsen 580
Arsen und Wasserstoff 584
Arsen und Fluor 586
Arsen und Chlor 586
Arsen und Brom 587
Arsen und Jod 587
Oxyde und Oxysäuren des Arsens 588
Arsen und Schwefel 595
Arsen und Selen 597
Arsen und Phosphor 598
Antimon 604
Antimon und Wasserstoff 611
Antimon und Sauerstoff 612
Antimon und Chlor 618
Antimon und Fluor 619
Antimon und Brom 620
Antimon und Jod 620
Antimon und Schwefel 621
Antimon und Selen 626
Antimon und Tellur, Phosphor, Arsen 626
Anwendung, Erkennung und Bestimmung 626
Wismuth 631
Wismuth und Sauerstoff 638
Wismuthsalze 639
Wismuth und die Elemente der Schwefel- und Phosphorgruppe . . 645
Erkennung und Bestimmung 647
Vanadin 648
Vanadylsalze 653
Vanadin und Chlor 661
Vanadin und Brom 663
Vanadin und Fluor 663
Vanadin und Schwefel 664
Vanadin und Stickstoff 665
Erkennung und Bestimmung 665
Tantal 666
Tantal und Sauerstoff 670
Tantal und die Elemente der Chlorgruppe 671
Tantal und Schwefel 672
Tantal und Stickstoff 673
Erkennung und Bestimmung 673
Niob 673
Niob und Sauerstoff 674
Niob und die Elemente der Chlorgruppe 675
Niob und Schwefel 677
Niob und Stickstoff 677
Erkennung und Bestimmung 677
Gruppe des Kohlenstoffes 678
Kohlenstoff 679
Kohlenstoff und Wasserstoff 702
Kohlenstoff und Chlor 714

Seite

Kohlenstoff und Sauerstoff 715
Kohlenstoff und Schwefel 737
Kohlenstoff und Stickstoff 749
Leuchtgas 775

Silicium 793
Silicium und Wasserstoff 796
Silicium und Chlor 797
Silicium und Brom 800
Silicium und Jod 801
Silicium und Fluor 802
Silicium und Sauerstoff 805
Silicium und Schwefel 813
Silicium und Stickstoff 813
Silicium und Kohlenstoff 814

Titan 816
Titan und Sauerstoff 817
Titanate 822
Titan und Schwefel 826
Titan und Stickstoff 826
Titan und Kohlenstoff 827
Erkennung und Bestimmung 827

Zirkon 828
Zirkon und Sauerstoff 829
Zirkon und Wasserstoff 831
Zirkonsalze 831
Zirkon und Schwefel 833
Erkennung und Bestimmung 833

Thorium 834
Erkennung und Bestimmung 837

Bor 838
Bor und Wasserstoff 841
Bor und Chlor 842
Bor und Brom 844
Bor und Jod 844
Bor und Fluor 845
Bor und Sauerstoff 846
Bor und Schwefel 851
Bor und Stickstoff 852
Bor und Phosphor 852

Krystallographie 853
Allgemeine Charakteristik der Krystalle 855
Symmetrie der Krystalle 855
Eintheilung der Krystalle 856
Krystallographische Achsen und Symbole 857
Einfache und zusammengesetzte Formen (Combinationen) 862
Holoëdrische, hemiëdrische und tetartoëdrische Formen 864
Zwillingskrystalle 866
Verzerrte Krystalle 869
Winkelmessung der Krystalle 871
Physikalische Eigenschaften der Krystalle 874

Seite
Reguläres System 881
Hemiëdrische Formen des regulären Systems 885
Tetartoëdrie des regulären Systems 891
Hexagonales System 893
Hemiëdrien und Tetartoëdrien des hexagonalen Systems 897
Quadratisches System 912
Hemiëdrien des quadratischen Systems 916
Rhombisches System 919
Hemiëdrien des rhombischen Systems 924
Monoklines System 926
Hemiëdrien des monoklinen Systems 929
Triklines System 930
Hemiëdrie des triklinen Systems 933
Isomorphismus 933
Dimorphismus und Trimorphismus (Polymorphismus) 937

Geschichtliche Entwickelung der Chemie.

Wenn wir die Geschichte der Chemie zurück verfolgen, so finden wir, dass die Völker des Alterthums zwar schon eine empirische Kenntniss zahlreicher chemischer Thatsachen besassen, welche sie auf dem Gebiete der Technik und Pharmacie erworben hatten; aber dieselben waren nicht genügend für eine Generalisation, weshalb die Alten nicht im Stande waren, den Begriff chemischer Zusammensetzung zu erfassen.

Die Lehre des Aristoteles von den vier Elementen hat nichts gemein mit der heutigen Auffassung dieses Begriffes; dieselben sind nichts weiter, als Träger gewisser Grundeigenschaften der Materie. Aristoteles nimmt an, dass jedem Elemente zwei dieser Eigenschaften zukommen: so ist die Erde, als Vertreter des festen Zustandes, kalt und trocken, und das Wasser, als Inbegriff des flüssigen Zustandes, kalt und feucht; Luft oder Dampf dagegen ist warm und feucht und das Feuer warm und trocken. Die Materie an und für sich ist eigenschaftslos, und diese Urmaterie erhält eine bestimmte Form erst dadurch, dass ihr gewisse Eigenschaften zuertheilt werden. Dieser Ansicht gemäss können die Eigenschaften einer Art von Materie derart abgeändert werden, dass ein ganz verschiedener Körper entsteht. So entspricht der empirischen Kenntniss, dass Kälte erstarrend und härtend wirkt, die Ansicht von Plinius, der Bergkrystall entstehe aus Feuchtigkeit, nicht durch Wärme, sondern durch Kälte; der strengste Frost habe ihn gebildet; denn dass er eine Art von Eis sei, wäre ganz gewiss. Ferner erwähnt er in seiner Naturgeschichte, welche die ganze wissenschaftliche Kenntniss jener Zeit zusammenfasst, dass es unzweifelhaft sei, die Luft verwandle sich — bei der Wolkenbildung — in Wasser und dieses — beim Verdampfen — wieder in Luft.

Uebergänge ganz verschiedener Körper in einander erschienen damals als möglich, und es kann daher nicht wunderbar erscheinen, dass unter dem Einfluss der Lehre des Aristoteles, welcher das ganze Mittelalter hindurch als höchste wissenschaftliche Autorität galt, die

Ansicht, dass es möglich sei, die unedlen Metalle in edle zu verwandeln, ganz natürlich erscheinen musste.

Die Umwandlung der unedlen Metalle in edle scheint zuerst in Aegypten versucht worden zu sein; denn schon im vierten Jahrhundert findet sich bei byzantinischen Schriftstellern das Wort Chemia oder Chymia als Bezeichnung für die Kunst, Gold und Silber künstlich darzustellen [1]), und alle, welche dieses Wort erwähnen, standen in enger Beziehung zur Universität Alexandria.

Die Lehre des Aristoteles wurde zunächst von den Arabern weiter entwickelt, welche im Jahre 640 Aegypten eroberten und von da aus über Nordafrika bis Spanien vordrangen. Jedenfalls wurden sie in Aegypten zuerst mit der Chemie bekannt; sie setzten dem Worte ihren Artikel vor, und von nun an heisst die Kunst, Gold und Silber zu machen: Alchemie.

Ueber den Ursprung und die Bedeutung dieses Wortes sind verschiedene Meinungen ausgesprochen worden. Plutarch erwähnt, dass der alte Name Aegyptens Chemia sei und dass es so wegen seines schwarzen Bodens bezeichnet werde; dasselbe Wort bedeute aber auch das Schwarze des Auges, als Symbol des Dunkeln oder Verborgenen. Hieraus schloss man, Chemie bedeute ursprünglich die ägyptische oder geheime Wissenschaft, oder die schwarze Kunst. Letzterer Ausdruck wurde aber nie für Alchemie, sondern nur für Magie gebraucht.

Andere leiten Chemie von χυμός, Saft oder Flüssigkeit, ab. Nun bezeichnen die älteren arabischen Schriftsteller mit al-kîmîŷa nicht die Wissenschaft oder Kunst, sondern die Substanz, mit welcher unedle Metalle in edle verwandelt werden können, und der Ausdruck *scientia chymiae*, den wir bei den Byzantinern finden, bedeutet daher die Wissenschaft, die sich mit der Darstellung dieses Körpers, welcher später der Stein der Weisen genannt wurde, beschäftigt. Letzterer wurde aber von den Arabern auch al-iksîr genannt, welches Wort identisch ist mit ξήριον und worunter man nicht nur den Stein der Weisen verstand, sondern auch ein Pulver, das dazu diente, Wunden zu trocknen (ξηρός, trocken).

Die späteren arabischen Schriftsteller nannten aber die Wissenschaft kurzweg al-kîmîŷa und bezeichneten mit al-iksîr den Körper, der die Veredlung der Metalle bewirkt. Ibn Khaldûn, ein Schriftsteller des 14. Jahrhunderts, sagt, al-iksîr sei ein Pulver oder eine Flüssigkeit, welche, auf geschmolzenes Kupfer gegossen, es in Silber, und geschmolzenes Silber in Gold verwandle. Im Gegensatz zu seiner Etymologie wird das Wort hier für eine Flüssigkeit gebraucht, weshalb der Stein der Weisen auch das grosse Elixir, oder die rothe Tinctur (tinguo, ich befeuchte oder färbe) genannt wurde, da man damit die Farbe der unedlen Metalle in die des Goldes umwandeln kann.

[1]) Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie. 1. Stück. S. 40.

Der Name unserer Wissenschaft scheint demnach ohne Zweifel von χυμός abgeleitet zu sein.

Der berühmteste unter den arabischen Alchemisten war Geber, der im achten Jahrhundert gelebt haben soll und das ganze Mittelalter hindurch bei allen Alchemisten im höchsten Ansehen stand. Seine Schriften sind schon früh durch lateinische Uebersetzungen allgemein bekannt geworden, und jedenfalls sind dieselben die ältesten chemischen Schriften, welche wir besitzen. Die Verwandlung der unedlen Metalle in edle ist nach Geber die Aufgabe der Wissenschaft; um dieselbe zu lösen, muss man eine Kenntniss gewisser Substanzen und Operationen besitzen. In sachkundiger Weise beschreibt er Oefen, Retorten und viele andere Apparate und lehrt, wie man durch Auflösen, Filtriren, Krystallisiren, Destilliren und Sublimiren bekannte Körper reinigen und neue darstellen kann. Bei seinen Experimenten gebrauchte er Alaun, grünen Vitriol, Salpeter und Salmiak; er beschreibt zuerst die Salpetersäure und das Königswasser und lehrt die Darstellung vieler Metallverbindungen, wie die des Quecksilberoxydes, des Aetzsublimats etc.; es ist sogar wahrscheinlich, dass er schon die Schwefelsäure im unreinen Zustande kannte.

Geber ist ebenfalls der Erste, welcher eine chemische Theorie aufstellte; nach dieser enthalten alle Metalle zwei Bestandtheile, welche er Quecksilber und Schwefel nennt. Das erstere ist der Träger der Schmelzbarkeit, der Dehnbarkeit und des Glanzes der Metalle, und der Schwefel, der so leicht durch das Feuer verändert wird, ist der Träger der Veränderlichkeit der Metalle durch die Wärme. Die verschiedenen Metalle enthalten die zwei Bestandtheile nicht nur in verschiedenen Verhältnissen, sondern auch in verschiedenen Modificationen. Das Quecksilber und der Schwefel können gröber oder feiner, reiner oder unreiner, oder mehr oder weniger fix sein. Indem man entweder die Eigenschaften dieser zwei Körper oder die Verhältnisse, in welchen sie in den Metallen enthalten sind, abändert, kann man ein Metall in ein anderes verwandeln. Gold und Silber enthalten sehr reines Quecksilber, und das eine einen rothen und das andere einen weissen Schwefel. Die Thatsache, dass diese zwei Metalle sich so leicht mit Quecksilber verbinden, erklärt Geber dadurch, dass dieselben mehr Quecksilber als die anderen Metalle enthalten und daher vom Quecksilber leicht angezogen werden.

Während Griechenland und Italien mehr und mehr in Barbarei versanken, blühte in den arabischen Staaten Kunst und Wissenschaft, und nach den Akademien Spaniens kamen Schüler aus den Ländern des christlichen Europas. Die Kenntniss der Alchemie verbreitete sich so bald über das Abendland, und schon im 13. Jahrhundert finden sich Alchemisten arabischer Schule im ganzen westlichen Europa.

Im christlichen Spanien erhob sich der schwärmerische Raymund Lull, in Frankreich Arnold von Villanova und in Deutschland

Albertus Magnus. Sein ebenso berühmter Schüler Thomas von Aquino, der „Doctor angelicus", war ebenfalls Alchemist, sowie der Engländer Roger Bacon, den seine Zeitgenossen den „Doctor mirabilis" nannten, und welcher in Oxford wegen seiner Beschäftigung mit der Magie angeklagt wurde und zu seiner Rechtfertigung sein berühmtes Buch über das Nichtsein der Magie schrieb [1]), worin er nachwies, dass das, was seine Zeitgenossen als das Werk von Geistern betrachteten, mit ganz natürlichen Dingen zugehe. Bacon war auch der Erste, welcher den Unterschied zwischen praktischer Alchemie und speculativer Alchemie aufstellte, welche letztere ihm als ein Theil der Naturwissenschaft vorschwebte, welche sich namentlich mit der Entstehung der leblosen Körper aus den Elementen zu beschäftigen habe.

Alle diese berühmten Männer stimmen aber darin überein, dass eine Metallverwandlung oder Transmutation nicht nur möglich, sondern eine ausgemachte Thatsache sei, und dass die Darstellung von Gold oder Silber mit Hülfe des Steins der Weisen geschehe; doch Alles, was sie darüber vortragen, ist, wie bei den Byzantinern und Arabern, geheimnissvoll und unverständlich. Im 14. Jahrhundert finden wir die Alchemie über die ganze damals civilisirte Welt verbreitet, und die allgemeine Beschäftigung damit hatte zur Folge, dass eine grosse Anzahl neuer chemischer Thatsachen bekannt wurde; aber Geber's theoretische Ansicht von der Zusammensetzung der Metalle wurde erst am Ende des 15. Jahrhunderts durch Basilius Valentinus etwas erweitert. Derselbe nahm ausser Schwefel und Quecksilber noch einen dritten Bestandtheil an, welchen er Salz nannte und darunter das verstand, was durch Feuer nicht verändert wird und bei der Calcination zurückbleibt. An diese Ansicht erinnern jetzt noch gebräuchliche Ausdrücke, wie Weinsteinsalz als Bezeichnung für das aus Weinstein dargestellte Kaliumcarbonat. Basilius Valentinus war einer der ausgezeichnetsten Chemiker seiner Zeit; er lehrte die Darstellung vieler neuer Verbindungen, wie die Salzsäure, und seine ausführliche Arbeit über den Grauspiessglanz, die er unter dem Titel „Triumph-Wagen des Antimonii" veröffentlichte, ist eine so ausführliche und genaue Untersuchung über die Antimonverbindungen, dass bis zum Anfange dieses Jahrhunderts kaum eine neue Thatsache hinzugefügt wurde. Valentinus scheint auch der Erste gewesen zu sein, der Lösungen als Reagentien benutzte; denn er sagt: „Zuletzt merke, dass die Philosophie zween Wege gehabt; den nassen Weg, welchen ich gebraucht habe, sodann den trocknen Weg."

Valentinus, obgleich er Alchemist war und wie seine Vorgänger an die Existenz des Steins der Weisen glaubte, welcher auf ein geschmolzenes unedles Metall geworfen, dasselbe in Gold und Silber verwandle, zeigte schon, dass viele Erze und andere Körper, welche die

[1]) Epistola de secretis operibus artis et naturae, et nullitate magiae.

Alchemisten bei ihren Versuchen benutzten, häufig schon etwas Gold oder Silber enthalten.

Worauf gründet sich aber der so allgemein verbreitete Glaube an die Existenz des Steins der Weisen? Der Ursprung ist jedenfalls darin zu suchen, dass es schon früh bekannt war, dass die Farbe gewisser Metalle durch Zusatz eines anderen Körpers verändert werden kann. So erwähnt schon Zosimus im vierten Jahrhundert, dass man mit einem Pulver (ξήριον), das mittelst Tutia (unreinem Zinkoxyd) bereitet werde, Kupfer gelb färben könne. Geber berichtet dasselbe und dass Arsenik ihm die Farbe des Silbers gebe. Mit der Zunahme chemischer Kenntnisse wurde jedoch der Unterschied zwischen einer solchen Legirung und den edlen Metallen bald erkannt; und nun findet sich das Bestreben, nicht nur die Farbe, sondern auch die anderen Eigenschaften eines Metalles abzuändern, und die Möglichkeit einer solchen Transmutation stützte sich natürlich auf die Ansicht, dass alle Metalle dieselben Bestandtheile enthielten, nur in verschiedenen Verhältnissen und in verschiedenen Zuständen von Reinheit. Empirische Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht glaubte man zu haben; Geber erwähnt schon, dass, wenn man Blei mit Quecksilber vereinige, Zinn entstände; das feste Bleiamalgam sieht nämlich dem Zinn täuschend ähnlich. Weitere Beweise für eine Metallverwandlung fanden die Alchemisten in gewissen Thatsachen, welche, obwohl vollkommen richtig, von ihnen falsch gedeutet wurden. Bis zum Jahre 1600 stand die Scheidekunst auf einer sehr niedrigen Stufe; Valentinus wies zuerst nach, wie schon erwähnt, dass Bleiglanz fast immer etwas Silber und viele Schwefelkiese eine kleine Menge von Gold enthalten. Diese Erze wurden aber von den Alchemisten häufig benutzt, und wenn sie bei ihren Versuchen schliesslich etwas Gold oder Silber erhielten, so galt dieses als der Anfang einer Transmutation. Noch im Jahre 1709 gab der berühmte Chemiker Homberg an, dass reines Silber mit Spiessglanz zusammengeschmolzen goldhaltig werde. Andere Chemiker wiederholten diesen Versuch mit gleichem Erfolg, bis endlich nachgewiesen wurde, dass dieses Mineral stets eine Spur von Gold enthält. Ausserdem wurde erst im 17. Jahrhundert erkannt, dass Salze Metallverbindungen sind, und das Niederschlagen von Kupfer durch Eisen aus einer Lösung von blauem Vitriol galt vorher als Transmutation von Eisen in Kupfer Solche und ähnliche Wahrnehmungen, die sich auf eine Unkenntniss in der Analyse stützten, galten natürlich als Beweise für die Wahrheit der Alchemie; und diese wurden noch weiter erhärtet durch sogenannte historische Beweise, d. h. durch Erzählungen von wohl beglaubigten, stattgefundenen Transmutationen, welche von den Alchemisten sorgfältig gesammelt wurden; denn es waren ihnen Lichtpunkte in der Nacht ihres Strebens. Näher hierauf einzugehen, ist hier nicht der Platz; in Kopp's classischem Werke: „Geschichte der Chemie" sind dieselben ausführlich berichtet.

Der Stein der Weisen soll aber nicht nur die Kraft, die Metalle zu veredeln, besitzen, sondern noch eine andere wunderbare Eigenschaft haben, nämlich auf den menschlichen Körper stärkend, heilend und verjüngend zu wirken, und wurde deshalb auch die grosse Panacee genannt. Der Glaube an diese Kraft ist unzweifelhaft durch ein Missverständniss entstanden und beruht auf einer wörtlichen Auffassung bildlicher Redensarten. Bei den älteren Alchemisten findet sich diese Ansicht nicht, wohl aber findet man in ihren Schriften Stellen wie: „Verfährst du richtig nach meiner Vorschrift, so wirst du die böse Krankheit, die Armuth, heilen.“ Bei den Arabern hiessen die unedlen Metalle die Kranken, und so sagt Geber: „Bringe mir die sechs Aussätzigen, damit ich sie heile“, d. h. in Gold verwandle. Solche Redensarten wurden später wörtlich genommen, und zur Erhaltung an den Glauben der Heilkraft des Steins der Weisen trug bei, dass damals der Alkohol und andere Substanzen bekannt wurden, welche eigenthümlich auf den Organismus wirken, und über die sich die Schriftsteller des 13. Jahrhunderts in den hochtrabendsten Redensarten ergehen.

Das Bestreben, die grosse Panacee oder das Elixir vitae zu entdecken, hatte zur Folge, dass viele werthvolle und wirksame Arzneimittel bekannt wurden, und so beginnt in der Mitte des 16. Jahrhunderts ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Chemie.

Das Zeitalter der medicinischen Chemie fängt mit Paracelsus (1493 bis 1541) an; er trat als Reformator der Heilkunde auf, und, indem er seinen Ansichten über die Ursache der Krankheiten chemische Vorstellungen zu Grunde legte und die Darstellung von Heilmitteln als die wichtigste Aufgabe der Chemie betrachtete, leitete er die Chemie aus der ausschliesslich alchemistischen Richtung heraus und brachte sie in den engsten Verband mit der Medicin. In seinen Ansichten über die Zusammensetzung der Körper schloss er sich ganz an die Lehren des Basilius Valentinus an; aber er erweiterte sie, indem er auch die Pflanzen- und Thierstoffe als aus Quecksilber, Schwefel und Salz bestehend ansah. Diese Grundbestandtheile repräsentiren bei ihm allgemeine chemische Eigenschaften; der Schwefel ist der Vertreter des Brennbaren und das Quecksilber das, was wegraucht oder sich unzersetzt verflüchtigt, während das Salz sich im Rückstande von der Verbrennung oder der Asche findet. Die Gesundheit des menschlichen Körpers beruht auf einem normalen Gehalte an diesen Bestandtheilen, und wenn das richtige Verhältniss derselben gestört wird, tritt Krankheit ein.

Alchemisten und Aerzte wandten von jetzt an ihre Aufmerksamkeit dieser Richtung zu und unterwarfen alle möglichen Körper einer genauen Untersuchung mit der Absicht, wirksame Arzneimittel zu bereiten, und so wurden bald viele neue chemische Verbindungen entdeckt.

Unter den Zeitgenossen des Paracelsus war der Deutsche Georg Agricola (1490 bis 1555) ausgezeichnet durch seine Kennt-

nisse; er war einer der merkwürdigsten Männer seiner Zeit und trug zur Ausbildung der technischen Chemie unendlich viel bei. Sein berühmtes Werk „de Re Metallica“ ist ein vollständiges Handbuch des Bergbaues und Hüttenwesens, und viele Processe, die er beschreibt, werden noch heute angewendet. Während Agricola so viel zur Ausbildung der Metallurgie beitrug, förderte sein Landsmann A. Libavius († 1616) die Ausbildung der allgemeinen Chemie dadurch, dass er Alles, was an chemischem Wissen bekannt war, in bis dahin unübertroffener Weise in seinen Schriften zusammenstellte. Seine „Alchemia“, die er zuerst 1595 veröffentlichte, ist als das erste chemische Lehrbuch zu betrachten; er lehrt die Chemie als die Kunst, Heilmittel zu bereiten; aber auch frühere Richtungen sind noch bei ihm vertreten, und die Möglichkeit der Metallveredlung erkennt er noch ausdrücklich an.

Der erste Chemiker, welcher der Lehre des Aristoteles und den Ansichten von Valentinus und Paracelsus entschieden widersprach, war der Niederländer van Helmont (1577 bis 1644). Er hob hervor, dass bei der Einwirkung von Hitze die drei, als Schwefel, Quecksilber und Salz bezeichneten Bestandtheile aller Körper nicht immer zum Vorschein kommen, sondern dass die Verbrennungsproducte so zahlreich und mannigfaltig sind, dass man in ihnen nicht Grundbestandtheile der Körper suchen kann. Mit gleicher Bestimmtheit bekämpft er die Ansicht, dass Feuer Materie sei und die Erde ein einfacher Körper; denn es gebe ja so viele verschiedene Arten von Erde. Wasser und Luft sah er dagegen als Elemente an, und dies ist um so merkwürdiger, als er der Erste ist, der das Dasein verschiedener Luftarten erkannte und den Ausdruck Gas in die Wissenschaft einführte. Sein „Gas sylvestre“, das er bestimmt von gemeiner Luft unterschied, ist Kohlensäure; denn er sagt, dass es sich bei der Gährung und bei der Verbrennung bilde und in der Hundsgrotte bei Neapel sich vorfände. Weiter erwähnt er ein „Gas pingue“, das sich aus Dung entwickele und brennbar sei. Helmont war auch der erste Chemiker, der nachwies, dass, wenn man ein Metall in einer Säure löst, es nicht zerstört wird, sondern seiner Natur nach darin enthalten ist und wieder als Metall abgeschieden werden kann. Als höchstes Ziel der Chemie betrachtete er die Darstellung eines allgemeinen Auflösungsmittels, das zugleich das wirksamste Arzneimittel sei, und das er Alkahest benannte.

Helmont's Bekämpfung der Lehren des Paracelsus führte nicht zur Beseitigung derselben, und selbst das, was er über die verschiedenen Luftarten lehrte, wurde von späteren Chemikern vergessen. In der Mitte des 17. Jahrhunderts bildete sich die Chemie zwar vorzugsweise in der Verknüpfung mit der Heilkunde heraus; aber es gab auch noch viele Chemiker, die glaubten, dass das Ziel der Alchemie erreichbar sei; daneben entwickelte sich die technische Chemie in verschiedenen Richtungen, und hier und da finden wir schon Arbeiten oder Betrachtungen, welche rein wissenschaftlich sind. Als Vertreter

dieser Zeit ist D. R. Glauber zu nennen (1603 bis 1668). Er war zu gleicher Zeit Alchemist und medicinischer Chemiker; er lehrte die Bereitung vieler neuer heilkräftiger Präparate und bestrebte sich, Kunst und Gewerbe durch die Anwendung chemischer Processe zu fördern. Sein Hauptverdienst ist, dass er zur Entwickelung der Chemie durch die Construction zweckmässiger Apparate, durch Ersinnen besserer Darstellungsweisen wichtiger Körper und Darstellung neuer Verbindungen wesentlich beitrug.

Die Lehre des Paracelsus wurde zuerst durch N. Lemery (1645 bis 1715) etwas erweitert. Er sowohl wie sein Landsmann Lefebre und der Engländer Willis nahmen an, dass es fünf Grundbestandtheile gebe: Quecksilber oder Geist, Schwefel oder Oel und Salz seien die activen Principien, und Wasser oder Phlegma und Erde seien die passiven. Die so erweiterte Lehre fand allgemeine Anerkennung, hauptsächlich dadurch, dass er 1675 seinen „Cours de Chymie" veröffentlichte, ein Buch, welches viele Auflagen erlebte, ins Lateinische, Deutsche, Spanische und Englische übersetzt wurde und unzählig Viele in das Studium der Chemie einweihte. Lemery unterschied zuerst die mineralischen Körper von den pflanzlichen und thierischen Stoffen und trug so zur Trennung der unorganischen und organischen Chemie bei.

Die Lehren des Aristoteles und Paracelsus wurden zuerst erfolgreich bekämpft durch Robert Boyle (1627 bis 1691). Mit ihm beginnt ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Chemie.

In seinem „skeptischen Chemiker" stellt er die Ansicht auf, dass es nicht möglich sei, die Anzahl der letzten Bestandtheile der Körper mit solcher Bestimmtheit anzugeben, als es bisher geschehen; dass im Gegentheil alle Körper, welche wir nicht weiter zerlegen können, und welche sich durch chemische Zersetzungen aus anderen Körpern abscheiden lassen, und aus denen man wieder die Substanzen, aus denen sie abgeschieden wurden, zusammensetzen kann, als Elemente anzusehen seien. Die chemische Verbindung zweier Körper beruht nach Boyle darauf, dass ihre kleinsten Theilchen sich innig aneinanderlagern, und eine Zersetzung findet statt, wenn ein dritter Körper in die Nähe kommt, welcher die Theilchen des einen Elementes stärker anzieht, als es das in der Verbindung enthaltene zweite Element thut. Der Unterschied zwischen einfachen Körpern und Verbindungen war somit klar ausgesprochen; eine chemische Verbindung besteht nach Boyle aus zwei oder mehr einfachen Körpern, die als solche in der Verbindung enthalten sind, obgleich die Eigenschaften der letzteren ganz verschieden von denen ihrer Elemente sind.

Von grösserer Wichtigkeit als diese Ansichten über die Natur der Elemente ist, dass es Boyle war, welcher zuerst sich bestimmt dahin aussprach, die Chemie müsse ihrer selbst willen als ein Zweig der allgemeinen Naturwissenschaft studirt werden und nicht, um alchemistischen oder medicinischen Zwecken zu dienen; er lehrte, die Chemie

dürfe nicht länger die Magd der Künste und Gewerbe sein, sondern müsse unabhängig als Wissenschaft dastehen; nur so könne sie sich kräftig weiter entwickeln. Neben dieser Förderung der theoretischen Chemie hat Boyle sich grosse Verdienste in anderen Richtungen erworben; bei ihm finden wir zuerst ein Anlehnen der Chemie an die Physik; in seinen Untersuchungen über die Spannkraft der Luft entdeckte er das nach ihm benannte Gesetz, welches die zwischen Druck und Volum der Gase stattfindenden Beziehungen darstellt.

Boyle wusste schon, dass, wenn ein Metall durch Erhitzen an der Luft verkalkt wird, das Gewicht zunimmt; aber obgleich er diesen Gegenstand mit der grössten Sorgfalt experimentell untersuchte, verhinderten ihn seine vorgefassten Meinungen, die richtige Erklärung dieser Erscheinung zu finden. Die Gewichtszunahme beim Verkalken galt ihm als Beweis, dass das Feuer etwas Materielles sei, und der ganze Vorgang darin bestehe, dass die Feuermaterie sich mit dem Metalle verbinde. Er beschreibt eine grosse Anzahl von Versuchen, die er mit der Absicht anstellte, die Feuerkörperchen aufzufangen und zu wiegen. Ueber die Bildung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen von Quecksilber an der Luft spricht er sich folgendermaassen aus (wobei zu bemerken ist, dass das so gebildete Oxyd früher „Mercurius praecipitatus per se“ hiess):

„Chemiker und Aerzte, welche der Ansicht sind, dass dieser Praecipitat entstehe, ohne dass irgend etwas hinzukomme, können für die Fixheit, welche das Quecksilber angenommen hat, wohl kaum eine wahrscheinlichere Erklärung finden, als die, dass eine mechanische Veränderung vor sich gegangen sei. Ich habe jedoch immer den Verdacht gehabt, dass philosophisch streng genommen dieser Praecipitat nicht per se entstanden ist, sondern dass gewisse eindringende Feuertheilchen, namentlich salzige, sich mit den kleinsten Theilchen des Quecksilbers vereinigt haben.“

Die Aufgabe, welche Boyle als die, welche der Chemie zukomme, aufstellte, wurde von da an unablässig bearbeitet; allerdings nicht sofort in völliger Ablösung von den älteren Ansichten; aber selbst die ausgezeichneten Chemiker dieser Zeit, welche noch an eine Metallverwandlung glaubten, stellten Untersuchungen an, deren einziger Zweck war, die Wissenschaft zu fördern.

Vor Allem ist hier Hooke zu erwähnen, welcher 1665 eine Theorie der Verbrennungserscheinungen aufstellte, welche der richtigen Erklärung viel näher kommt, als später aufgestellte und allgemein anerkannte Hypothesen. Er machte darauf aufmerksam, dass der Salpeter die Verbrennung ähnlich befördere wie die Luft, und schloss daraus, dass der Bestandtheil der Luft, welcher die Verbrennung unterhält, im Salpeter fixirt oder gebunden sei. Er beschrieb indessen seine Versuche nicht genauer, noch führte er seine Hypothese weiter aus, aber dies unternahm sein Nachfolger Mayow, welcher 1669 eine

Abhandlung „de Sal-nitro et Spiritu Nitro-aëreo“ veröffentlichte, in welcher er nachwies, dass die beim Erhitzen von Salpeter entweichende Luft der Unterhalter der Verbrennung sei, und dass, wenn ein Metall an der Luft calcinirt werde, sein Gewicht zunehme, da es sich bei der Verkalkung mit dem in der Luft befindlichen „Spiritus nitro-aëreus“ verbände. Mayow war auch der Erste, welcher Gase über Wasser auffing und zeigte, dass, wenn ein Körper in über Wasser abgesperrter Luft verbrannt wird, deren Volum sich verkleinert, und dass dieselbe Wirkung durch Respiration erzeugt wird, woraus er den Schluss zog, dass Athmung und Verbrennung ganz analoge Vorgänge seien, weshalb er auch den Bestandtheil der Luft, welcher die Athmung unterhält, „Spiritus vitalis“ nannte.

Mayow's klare Ansichten über die Zusammensetzung der Luft wurden von seinen Zeitgenossen nicht anerkannt; es kam zunächst eine andere Theorie zur Geltung, welche von J. J. Becher (1635 bis 1682) aufgestellt wurde, und alle bekannten chemischen Erscheinungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus erklärte. Diese Theorie wurde von Stahl angenommen und von ihm erweitert und beträchtlich abgeändert. Nach Becher sind alle brennbaren Körper Verbindungen und enthalten wenigstens zwei Bestandtheile. Einer derselben entweicht während der Verbrennung, während der andere zurückbleibt. Wenn Metalle verkalkt werden, so bleibt ein erdiger Rückstand oder ein Metallkalk; Metalle sind deshalb Verbindungen eines Metallkalkes mit einem brennbaren Princip, während Schwefel oder Phosphor Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthalten, in Verbindung mit etwas, das ihre Brennbarkeit bedingt.

Körper, welche durch das Feuer unverändert bleiben, wurden als Substanzen betrachtet, die schon eine Verbrennung erlitten hatten. So galt der Aetzkalk, von dessen Namen der Ausdruck Metallkalk abgeleitet ist, als zu den letzteren gehörig, und es wurde angenommen, wenn zu ihm das, was er beim Verbrennen verloren, wieder zurückgehen könne, ein metallähnlicher Körper entstehen werde. Die Frage wurde damals viel discutirt, ob alle verbrennbaren Körper dasselbe Princip der Brennbarkeit enthielten, oder ob verschiedene existirten. Stahl entschied sich für die erstere Ansicht und benannte den Träger der Verbrennlichkeit Phlogiston (φλόγιστος, brennbar). Als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht führte er an, dass Vitriolsäure durch Verbrennen von Schwefel an der Luft oder mit Salpeter entstehen kann; den Schwefel hielt er demnach für eine Verbindung von Vitriolsäure und Phlogiston. Folglich muss man Schwefel erhalten, wenn man die beiden letzteren Körper wieder mit einander verbindet. Diese vermeintliche Synthese bewerkstelligte er in folgender Weise:

Er verband die Schwefelsäure mit einem fixen Alkali, um ihr die Flüchtigkeit zu benehmen, und erhitzte das so erhaltene Salz mit Holzkohle, wobei sich das Brennbare der Kohle mit der Vitriolsäure zu

Schwefel vereinigt und eine wahre Schwefelleber entsteht, welche identisch ist mit der, welche man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit einem Alkali erhält. Der brennbare Bestandtheil der Kohle ist demnach identisch mit dem des Schwefels; aber Metalle enthalten ebenfalls dasselbe brennbare Princip; denn wenn man einen Metallkalk mit Kohle erhitzt, erhält man das Metall, indem das Phlogiston der Kohle sich mit dem Metallkalke vereinigt. Anstatt Kohle kann man aber auch Oel und andere brennbare organische Körper anwenden: folglich enthalten alle diese Substanzen dasselbe Phlogiston, das im Schwefel und den Metallen enthalten ist.

Die Menge von Phlogiston, die ein Körper enthält, ist nach Stahl immer gering, am meisten enthalte wohl der aus der Flamme von brennendem Oele abgesetzte Russ. Bei der Verbrennung entweicht das Phlogiston in die Luft, aus welcher es wieder von den Pflanzen aufgenommen wird. Bei der Fäulniss und Gährung tritt ebenfalls Phlogiston aus, aber nur allmälig, während es bei der Verbrennung die rascheste Wirbelbewegung annimmt und dieses kann nur dann stattfinden, wenn genügend Luft vorhanden ist, in der es sich vertheilen kann.

So falsch auch von unserem jetzigen Standpunkte die Phlogistontheorie erscheint, die Thatsache, dass sie so rasch bei den Chemikern Anerkennung fand, zeigt, dass die Chemie einer Theorie bedurfte, welche einen allgemeinen Ueberblick über das chemische Wissen jener Zeit zuliess.

Die Phlogistontheorie gab der Entwickelung der wissenschaftlichen Chemie einen mächtigen Antrieb; denn nie zuvor war eine solche Anzahl chemischer Thatsachen als analoge Vorgänge zusammengefasst und in so klarer und einfacher Weise mit einander verknüpft worden. Es mag auffallend erscheinen, dass Stahl die Gewichtszunahme, die ein Metall beim Verkalken erleidet, und die schon von Boyle und Anderen beobachtet worden war, ganz übersah; hierzu ist jedoch zu bemerken, dass zu jener Zeit das Gewicht der Körper als etwas mehr Zufälliges und Unwichtiges galt.

Stahl war wie Boyle zur Ansicht gelangt, dass es eine Anzahl verschiedener chemischer Elemente gebe, und der grosse Einfluss, den er und seine Schüler auf die Entwickelung der Chemie ausübten, liess diese Ansicht bald zur allgemeinen Geltung kommen. Die Chemie wurde nun wirklich eine Wissenschaft; der Unterschied zwischen damals und jetzt beruht vorzugsweise auf der verschiedenen Erklärung der Verbrennungserscheinungen.

Stahl hat den Weg gebahnt, auf dem die moderne Chemie fortschreiten konnte; von seinen Schülern ist Pott (1692 bis 1777) zu erwähnen, der vorzugsweise das Verhalten mineralischer Körper bei höherer Temperatur ausführlich untersuchte, und dessen Angaben über die Einwirkung von Hitze auf die Erden und Gesteine für lange Zeit die Grundlage dessen, was man über diesen Gegenstand wusste, bil-

deten, während Marggraf (1709 bis 1783) das Verhalten der Körper auf nassem Wege untersuchte.

Der Erste, der zum Sturze der Phlogistontheorie beitrug, war der Schotte Black (1728 bis 1799) durch seine classischen Untersuchungen über die milden und ätzenden Alkalien und alkalischen Erden[1]). Mit ihm beginnt die quantitative Chemie; denn er benutzte die Wage, das wichtigste Instrument, welches der Chemiker jetzt besitzt, um seine Schlussfolgerungen festzustellen.

Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts war allgemein angenommen, dass die milden (oder kohlensauren) Alkalien einfachere Körper seien, als die ätzenden Alkalien; man glaubte, dass milder Kalk oder Kalkstein beim Brennen dadurch ätzend werde, dass er sich mit der Feuermaterie verbände, und wiederum könne mildes Alkali, z. B. Potasche, zu ätzendem werden, indem man es mit Wasser und Aetzkalk koche; die Feuermaterie werde nun vom Kalk an die Pottasche abgegeben, und so wieder milder Kalk gebildet. Black widerlegte 1755 diese Meinung durch Versuche; er zeigte, dass, wenn Magnesia alba geglüht wird, ein Gas entweicht, und das Gewicht der zurückbleibenden gebrannten Magnesia kleiner ist, als das der ungebrannten Magnesia alba. Dasselbe Gas, welches er fixe Luft nannte, entweicht aber auch, wenn man Magnesia alba in Säuren auflöst, während gebrannte Magnesia sich in Säuren ohne Aufbrausen löst. Setzt man zu dieser Lösung ein mildes Alkali, so wird Magnesia alba wieder niedergeschlagen, und zwar genau so viel, als ursprünglich zu dem Versuche genommen worden war; folglich hat sich die Magnesia wieder mit fixer Luft vereinigt. Aus diesen und ähnlichen Versuchen zog er den Schluss, dass die ätzenden Alkalien einfachere Körper seien, als die milden, welche Verbindungen der ersteren mit fixer Luft sind. Weiter fand er, dass dieselbe fixe Luft auch entsteht beim Verbrennen von Kohlen, sowie beim Athmen und der Gährung.

Black wies so zuerst überzeugend nach, dass es mehr als eine Art von Luft gebe; die früheren Beobachtungen van Helmont's waren längst vergessen, und es war bis dahin allgemein angenommen, dass die auf verschiedene Weise hergestellten Gase nur durch Beimischungen bedingte Modificationen der gewöhnlichen Luft seien.

Aber nicht allein durch diese lichtvolle Erklärung einer Thatsache, welche an sich schon ein mächtiges Argument gegen die Wahrheit der Theorie ist, in welcher Black aufgewachsen war, hat er sich die grössten Verdienste erworben, sondern vielleicht mehr noch durch seine Entdeckung der latenten und specifischen Wärme, deren Grundsätze er in seinen Vorlesungen in Glasgow und Edinburg von 1763 an lehrte. Black war auch der Einzige seiner Zeitgenossen, der die

[1]) Exp. upon Magnesia Alba, Quicklime, and other Alkaline Substances. Edinb. Phys. Lit. Essays, 1755.

neue Lavoisier'sche Theorie der Verbrennung ohne Rückhalt und offen annahm.

Mit Black beginnt ein neuer Abschnitt in der Geschichte unserer Wissenschaft; die Periode der pneumatischen Chemie, wie sie genannt wird, weil von jetzt an sich die Chemiker vorzugsweise mit der Darstellung und Untersuchung der verschiedenen Luftarten beschäftigten. Keiner hat wohl eine reichere Ernte auf diesem neuen Felde gesammelt, als Joseph Priestley (1733 bis 1804). Sein merkwürdiger Scharfblick führte ihn von Entdeckung zu Entdeckung, und dennoch blieb er bis zu seinem Ende ein eifriger Anhänger der Phlogistontheorie, zu deren Sturze er mehr beitrug, als irgend ein anderer Chemiker. Als er 1772 seine Untersuchung über die verschiedenen Arten von Luft anfing, wusste er so gut wie nichts von Chemie. Seine erste Arbeit war eine Untersuchung über die Einwirkung brennender Kerzen und thierischer Respiration auf eine abgeschlossene Luftmenge. Er zeigte, dass beide Factoren die Luft verdarben oder sie untauglich für die Unterhaltung der Verbrennung und Athmung machten. Dann versuchte er, welche Veränderung lebende Pflanzen auf eine abgesperrte Luftmenge haben und fand zu seinem Erstaunen, dass, anstatt die Luft zu verschlechtern, dieselben die Eigenschaft besitzen, die durch Verbrennung oder Athmung verdorbene Luft wieder fähig zu machen, Verbrennung und Athmung zu unterhalten. Zum Nachweise der Verdorbenheit von Luft bediente er sich mit Vorliebe zuerst einer Maus, indem er beobachtete, wie lange das Thier in einer solchen Luft leben konnte, ohne merklich angegriffen zu werden. Bald jedoch fand er ein besseres Reagens in der Salpeterluft, die er sich aus Kupfer und Salpetersäure darstellte, und mit der zu untersuchenden Luft und mit Wasser mischte. Je mehr das Volum sich verkleinerte, für um so reiner betrachtete er die Luft. Priestley beobachtete ferner, dass, wenn Holzkohle in einer abgesperrten Luftmenge verbrannt und dann die fixe Luft durch Kalkwasser absorbirt wird, ein Fünftel des ursprünglichen Volums verschwindet, und der Rückstand unfähig ist, Respiration oder Verbrennung zu unterhalten. Diese rückständige Luft nannte er phlogistisirte Luft oder Luft, die mit Phlogiston gesättigt ist, und deshalb keine Anziehung mehr für dasselbe hat. Dieselbe Raumverminderung unter Bildung phlogistisirter Luft beobachtete er auch beim Verkalken von Zinn und Blei in verschlossenen Gefässen.

Am 1. August 1774 erhielt er durch Erhitzen von rothem Quecksilberkalk eine Luftart, die er so rein oder so frei von Phlogiston fand, dass gewöhnliche Luft im Vergleich damit schon verdorben erschien. Dem so von ihm entdeckten Sauerstoff gab er daher den Namen dephlogistisirte Luft.

Von seinen anderen zahlreichen Entdeckungen mögen hier erwähnt werden die der dephlogistischen Salpeterluft (Stickoxydul), welche er

Biblioteka Pol. Wrocł.

durch Einwirkung von Salpeterluft (Stickoxyd) auf feuchte Eisenfeile oder Schwefelleber erhielt, sowie die der alkalischen (Ammoniak) und salzsauren Luft, welche er zuerst über Quecksilber sammelte, sowie auch die flusssaure Luft (Siliciumfluorid).

Priestley beobachtete auch, dass, wenn man elektrische Funken durch Ammoniakgas schlagen lässt, eine Volumvergrösserung statthat und sich brennbare Luft bildet, während beim Erhitzen von Ammoniak mit Bleikalk phlogistisirte Luft und metallisches Blei sich bilden.

So gross auch Priestley als pneumatischer Chemiker dasteht, als Analytiker und Theoretiker hatte er keine Bedeutung. Im Jahre 1781 machte er sein berühmtes Experiment, ein Gemisch von dephlogistisirter und brennbarer Luft in einem Kupfergefässe zu explodiren. Er fand, dass sich Wasser bildete, von dem er durch mehrfache Wiederholung des Versuches eine grössere Menge sammelte und beobachtete, dass es sich blau gefärbt hatte. Die Ursache suchte er vergeblich zu ergründen, und als sein Freund Keier nachwies, dass die blaue Verbindung salpetersaures Kupfer war (sein Sauerstoff war nämlich stickstoffhaltig), nahm Priestley an, dass durch die Vereinigung der zwei Gase sich Salpetersäure bilde, und dass das Wasser schon in den Gasen enthalten gewesen sei und sich nur, als dieselben verschwanden, einfach ausgeschieden habe.

Höchst eigenthümlich waren seine Ansichten über den Werth wissenschaftlicher Untersuchungen; er glaubte, alle Entdeckungen würden nur durch Zufall gemacht, und vergleicht den Forscher mit einem Hunde, der planlos herumläuft und erspäht, wo er Beute erhaschen kann, während wir jetzt ihn viel passender mit einem Jäger vergleichen, welcher sich erst mit seinem Revier genau bekannt macht und dann seine Pläne ersinnt, um sicher zu sein, dass ihm sein Wild nicht entgehe.

Priestley's Apparate waren von sehr primitiver Natur. Das beigefügte Bild (Fig. 1) ist eine genaue Copie des Titelkupfers seines Buches: „Experiments and Observations on different Kinds of Air." In der pneumatischen Wanne stehen mehrere umgekehrte Cylinder, welche theilweise mit Gasen gefüllt sind. In den grössten derselben wird Wasserstoff eingeleitet, welcher in der kleinen Phiole aus Schwefelsäure und Eisenfeile entwickelt wird. Um die Wanne herum stehen verschiedene andere Apparate, wie die Eisenstange, die am oberen Ringe ein Becherchen trägt, welches dazu bestimmt ist, die Körper aufzunehmen, deren Einwirkung auf Gase Priestley untersuchen wollte oder darin verbrannte. Ein anderer grosser Cylinder, welcher in der kleinen Wanne steht, enthält eine Pflanze, und die Glocke im Vordergrunde ist das Gefäss, in welchem er seine Mäuse hielt.

Die wissenschaftlichen Arbeiten Henry Cavendish's bilden gewissermaassen den Gegensatz zu denen Priestley's; letzterer eilte von Entdeckung zu Entdeckung, aber ohne eine sorgfältig auszuarbeiten,

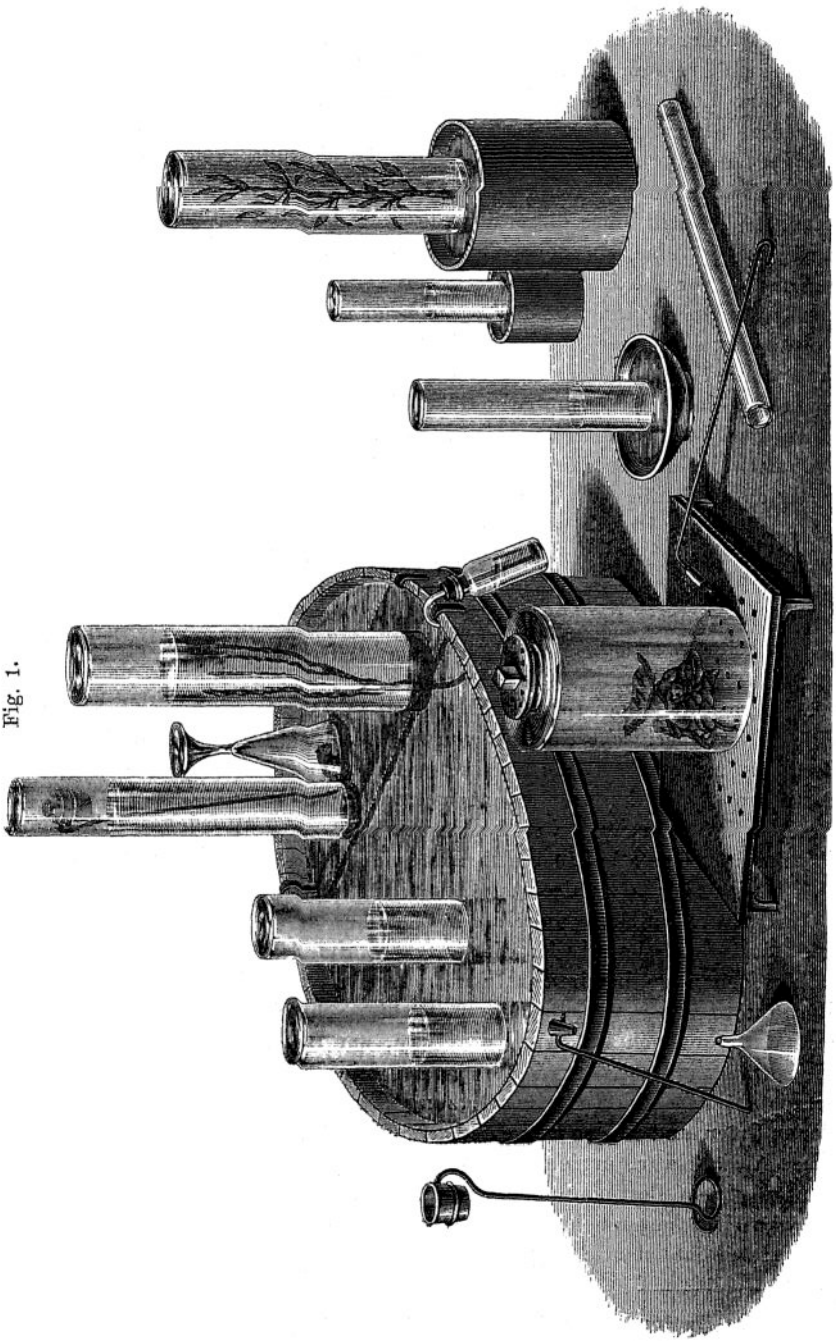


Fig. 1.

während der Erstere viel weniger Entdeckungen machte, aber jede derselben behandelte den Gegenstand erschöpfend, und seine Versuche waren zum grössten Theil quantitative. Seine Untersuchung über die brennbare Luft, die beim Auflösen von Metallen in Säuren entsteht, ist höchst bemerkenswerth [1]). Er fand, dass Zink, Eisen und Zinn die einzigen Metalle sind, welche bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure diese Luftart liefern, und dass ein bestimmtes Gewicht eines dieser Metalle stets dasselbe Volum brennbarer Luft erzeugt, einerlei, welche Säure man anwendet; aber gleiche Gewichte der verschiedenen Metalle geben verschiedene Volume. Die von ihm gefundenen Zahlen sind überraschend genau, wenn man bedenkt, welche unvollkommenen Apparate er zu seiner Verfügung hatte. Er fand weiter, dass alle diese Metalle sich in Salpetersäure unter Entwickelung eines nicht brennbaren Gases lösen, von concentrirter Schwefelsäure nur beim Erhitzen angegriffen werden und dabei schweflige Luft entwickeln. Aus diesen Beobachtungen zog er den Schluss, dass, wenn diese Metalle sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure lösen, ihr Phlogiston unverändert wegfliege, dass aber beim Auflösen in Salpetersäure oder heissem Vitriolöl das Phlogiston in Verbindung mit der Säure weggehe. Hier war zum ersten Male die Ansicht ausgesprochen, dass die brennbare Luft Phlogiston sei, welche Lehre später bei den Phlogistikern als Hauptstütze ihrer Theorie galt, obwohl Cavendish selbst später es für wahrscheinlicher hielt, dass die brennbare Luft phlogistisirtes Wasser sei. Cavendish war der Erste, welcher das specifische Gewicht von Gasen bestimmte, und um genaue Resultate zu erhalten, sie trocknete, indem er sie durch Röhren mit Pottasche gefüllt leitete. Ebenfalls zog er in Betracht den Einfluss, welchen Veränderungen der Temperatur und des Luftdruckes auf das Volum eines Gases haben und brachte die nöthigen Correcturen an.

Priestley's Entdeckung des Sauerstoffs und Stickstoffs lenkte natürlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das nähere Studium der atmosphärischen Luft; die Aufgabe, die Zusammensetzung derselben genau zu bestimmen, wurde nun allgemein bearbeitet. Das Resultat war, dass verschiedene Beobachter sehr verschiedene Resultate erhielten, obgleich sie, wie Priestley, zur Bestimmung der dephlogistisirten Luft, Stickoxyd benutzten. Hieraus wurde natürlich geschlossen, dass die Zusammensetzung der Luft wechsele an verschiedenen Orten und in den verschiedenen Jahreszeiten, und wie allgemein diese Ansicht war, ergiebt sich am besten daraus, dass der Apparat, der zu diesen Bestimmungen diente, Eudiometer [2]) genannt wurde. Cavendish untersuchte von 1781 an diesen wichtigen Punkt mit seinem gewöhnlichen Scharfblick und fand, dass, wenn man alle mög-

[1]) On Factitious Air. Phil. Trans. 1766, 141. — [2]) Von εὐδία, heiteres Wetter, μέτρον, Maass.

lichen Vorsichtsmaassregeln gebraucht, sich ergiebt, dass die Luft immer dieselbe Zusammensetzung hat und in 100 Raumtheilen 20,8 Raumtheile dephlogistisirte und 79,2 phlogistisirte Luft enthält. Cavendish's wichtigste Untersuchungen wurden 1784 und 1785 veröffentlicht[1]). Es war damals die allgemeine Ansicht, dass bei jeder Verbrennung fixe Luft entstände. Cavendish zeigte, dass dieses nur der Fall ist, wenn pflanzliche oder thierische Stoffe gegenwärtig sind. Dann bewies er, im Sommer 1781, dass, wenn ein Gemisch von Luft und Wasserstoff in einem verschlossenen Gefässe explodirt wird, kein Gewichtsverlust stattfindet, wie Priestley's Freund Waltire gefunden zu haben glaubte, und dass die dabei stattfindende Bildung von Wasser nichts Zufälliges oder Nebensächliches sei, wie Priestley angenommen hatte. Der folgende Auszug aus seiner Abhandlung zeigt, mit welchem Scharfblick und mit welcher Sorgfalt Cavendish arbeitete.

„Aus dem vierten Versuche geht hervor, dass 423 Raumtheile brennbarer Luft nahezu genügen, um 1000 Raumtheile gewöhnlicher Luft zu phlogistisiren, und da die nach der Explosion zurückbleibende Luft wenig mehr als vier Fünftel der angewandten gewöhnlichen Luft beträgt, und durch keine andere Phlogisticationsmethode gewöhnliche Luft auf ein kleineres Volum sich verringern lässt, so können wir sicher annehmen, dass, wenn sie in diesem Verhältnisse gemischt, explodirt werden, beinahe alle brennbare Luft und ungefähr ein Fünftel der gewöhnlichen Luft ihre Elasticität verlieren und sich in dem Thau, der sich auf dem Glase niederschlägt, verdichten."

Er fährt dann fort: „Um die Natur dieses Thaues näher zu untersuchen, wurden 500000 „grain measures" (dem Volum nach gleich 500000 Gran Wasser) brennbarer Luft mit ungefähr $2^1/_2$ mal dieser Menge gewöhnlicher Luft verbrannt und die verbrannte Luft durch einen 8 Fuss langen und $^3/_4$ Zoll weiten Glascylinder geleitet, um den Thau sich absetzen zu lassen. Auf diese Weise wurden über 135 Gran Wasser verdichtet, welches geschmacklos und geruchlos war, beim Verdampfen keinen merkbaren Rückstand liess, dabei auch keinen scharfen Geruch entwickelte; kurz, es schien reines Wasser zu sein."

Noch entscheidender als die obigen Versuche war der folgende. Er brachte ein Gemisch von zwei Theilen brennbarer und einem Theile dephlogistisirter Luft in eine, mit einem Hahn versehene, luftleere Glaskugel und explodirte es durch den elektrischen Funken. Er fand, dass fast die ganze Menge des Gemisches ihre Elasticität verloren hatte, und er wiederholt neue Mengen hinzulassen und explodiren konnte, ohne dass er Luft auspumpen musste.

Wie schon oben erwähnt, erhielt Priestley beim Explodiren eines solchen Gemisches stets Salpetersäure. Auch diesen Gegenstand unter-

[1]) Experiments on Air. Phil. Trans. 1784.

suchte Cavendish mit seiner gewöhnlichen Sorgfalt; er fand, dass diese Säure nur dann entstehe, wenn ein Ueberschuss von dephlogistisirter Luft angewandt wird und auch dann nur, wenn gewöhnliche Luft, welche phlogistisirte Luft (Stickstoff) enthält, beigemischt ist; denn als er dem Gasgemische mehr phlogistisirte Luft zusetzte, erhielt er mehr Salpetersäure, so lange dephlogistisirte Luft im Ueberschuss da war. Aber wenn brennbare Luft vorherrschte, bildete sich selbst in Gegenwart von phlogistisirter Luft keine Salpetersäure, und das einzige Product der Verbrennung war reines Wasser. Er sagt dann zum Schluss:

„Aus dem, was gesagt worden ist, erscheint es als das Richtigste, anzunehmen, dass dephlogistisirte Luft nur Wasser ist, welches sein Phlogiston verloren hat, und brennbare Luft, wie schon erwähnt, entweder phlogistisirtes Wasser ist, oder reines Phlogiston; in aller Wahrscheinlichkeit aber das erstere."

Hieraus geht hervor, dass Cavendish nicht zur Einsicht kam, dass Wasser eine Verbindung zweier einfacher Körper ist, obwohl der berühmte James Watt, welcher mit Cavendish's Versuchen bekannt war, schon 1783 die Ansicht aufstellte, dass Wasser zusammengesetzt sei aus dephlogistisirter Luft und aus Phlogiston, worunter er ohne Zweifel Wasserstoff verstand, aber zugleich annahm, dass andere brennbare Körper dasselbe Phlogiston enthielten.

Noch in seiner letzten Abhandlung (1788) bewies Cavendish aufs Neue, was Einige bezweifelt hatten, dass sich Salpetersäure bildet, wenn man elektrische Funken durch Luft schlagen lässt und dass dabei, besonders in Gegenwart von Wasser, eine Volumverminderung statthat. Er blieb bis zu seinem Tode ein entschiedener Anhänger der Phlogistontheorie; aber als deren Schicksal durch Lavoisier's Sieg entschieden war, gab er die wissenschaftlichen Forschungen auf.

Zu derselben Zeit, als Priestley und Cavendish ihre grossen Entdeckungen machten, beschäftigte sich ein unbemittelter Apotheker in Schweden mit chemischen Untersuchungen, welche seinen Ruhm bald über ganz Europa verbreiteten. C. W. Scheele (1742 bis 1786) wurde in Schwedisch-Pommern geboren und liess sich in Schweden als Apotheker nieder. Seine Entdeckungen auf dem Gebiete der pneumatischen Chemie können weder mit denen Priestley's verglichen werden, noch arbeitete er quantitativ wie Cavendish, aber er machte die wichtigsten Entdeckungen auf anderen Gebieten.

Seine Untersuchungen über die Luft und das Feuer, welche 1775 und 1777 veröffentlicht wurden, sind ein merkwürdiges Beispiel von genauer Beobachtung und falscher Auslegung der Resultate, und dennoch führte seine falsche Theorie ihn zur unabhängigen Entdeckung des Sauerstoffs. Seine Absicht war, zu ergründen, welche Rolle die Luft bei der Verbrennung spiele, und in dieser Absicht untersuchte er, welche Einwirkung die Körper, welche phlogistonhaltig sein sollten, auf eine abgesperrte Luftmenge haben. Er fand, dass, wenn man in

dieselbe eine Lösung von Schwefelleber, oder eine solche des Kalisalzes der phlogistisirten Vitriolsäure bringt, eine Volumverminderung eintritt und die rückständige Luftmenge unfähig ist, die Verbrennung zu unterhalten. Dasselbe Resultat erhielt er bei Anwendung von feuchter Eisenfeile oder des Niederschlages, welchen Potasche in einer Lösung von grünem Vitriol erzeugt. Hieraus schloss er, dass, wenn Luft sich mit Phlogiston vereinige, eine Contraction stattfinde und die rückständige Luft daher ein höheres specifisches Gewicht haben müsse, als gemeine Luft. Zu seinem Erstaunen fand er das Gegentheil; ein Theil der ursprünglichen Luft war demnach verschwunden. Hieraus schloss er, dass gewöhnliche Luft aus zwei Gasen entstehe, von denen eines eine grosse Verwandtschaft zu Phlogiston habe. Um zu ermitteln, was aus dem verschwundenen Theile der Luft geworden sei, erhitzte er Phosphor, Metalle und andere Körper in einer abgeschlossenen Luftmenge und fand, dass dieselben genau so wirken, wie die oben erwähnten Substanzen. Aus diesen Ergebnissen zog er nun den Schluss, dass die Verbindung, welche bei der Vereinigung von Phlogiston mit einem der Bestandtheile der Luft entstehe, nichts weiter als Feuer oder Wärme sei, welche durch das Glas entweichen. Um die Richtigkeit seiner Hypothese zu prüfen, versuchte er die Wärme in Phlogiston und Feuerluft zu zerlegen. Salpetersäure hatte seiner Ansicht nach grosse Verwandtschaft zu Phlogiston und bildete damit die rothen, salpetrigen Dämpfe. Er destillirte deshalb Salpeter mit Vitriolöl in einer Retorte über einem Kohlenfeuer und erhielt in der That, neben rother rauchender Säure, ein farbloses Gas, welches die Verbrennung viel besser unterhielt, als gewöhnliche Luft. Zur Erklärung dieses Vorganges nahm er an, dass beim Verbrennen der Kohlen sich das Phlogiston mit der Feuerluft zu Wärme vereinige, welche in die Retorte eintrete und da wieder, unter Bildung der rothen, salpetrigen Dämpfe und reiner Feuerluft, zersetzt werde. Dieselbe chemische Zersetzung der Wärme glaubte er nachgewiesen zu haben, als er dieselbe Feuerluft beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure erhielt, sowie noch einfacher durch Erhitzen von Quecksilberkalk; denn hier erschien es ganz klar, dass beim Zusammentreffen von Quecksilberkalk mit Wärme sich deren Phlogiston mit dem ersteren zu Quecksilber verbinde und die Feuerluft frei werde.

$$\overbrace{\text{Phlogiston} + \text{Feuerluft}}^{\text{Wärme}} + \text{Quecksilberkalk}$$

$$= \text{Quecksilber} + \text{Feuerluft}$$

$$\overbrace{\text{Quecksilberkalk} + \text{Phlogiston}}$$

Ausser der Entdeckung des Sauerstoffs hat Scheele die Wissenschaft noch mit vielen anderen wichtigen Entdeckungen bereichert; er war ein sehr scharfer Beobachter und der tüchtigste qualitative Analytiker seiner Zeit.

Seine Untersuchungen über den Braunstein führten ihn zur Entdeckung des Chlors (der dephlogistisirten Salzsäure) und des Baryts. Bald darauf fand er die Molybdänsäure und dann die Wolframsäure auf, und seine Untersuchung über den Farbstoff des Berlinerblaues lehrte ihn die Blausäure kennen. Ferner stellte er die folgenden organischen Verbindungen entweder zuerst dar oder charakterisirte sie zuerst als eigenthümliche Körper: Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Gallussäure, Harnsäure und Milchsäure. Durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure erhielt er Schleimsäure und Oxalsäure, von der er zeigte, dass sie identisch mit der Säure des Sauerklees ist. Auch die Entdeckung des Oelsüsses oder Glycerins verdanken wir ihm, und wir müssen ihn deshalb als einen der Hauptgründer der organischen Chemie betrachten; er hat zuerst gezeigt, welche reiche Ernte auf diesem Felde zu sammeln ist.

Wir haben die Geschichte der Chemie jetzt bis zur Zeit verfolgt, wo Lavoisier sie in eine neue, seitdem unablässig verfolgte Bahn lenkte. Ehe wir aber zur Betrachtung des Sturzes der Phlogistontheorie übergehen, wollen wir erst noch einmal die theoretischen Ansichten, welche vor etwa 100 Jahren allgemein gültig waren, kurz zusammenstellen. Die Chemie war längst nicht mehr die Dienerin der Alchemie oder Medicin, und alle wissenschaftlichen Chemiker nahmen zur Richtschnur ihrer Thätigkeit, was Boyle schon am Ende des 17. Jahrhunderts ausgesprochen hatte: dass die Chemie um ihrer selbst willen als ein Zweig der Naturwissenschaft betrieben werden müsse. Stahl definirte schon die Chemie einfach als die Wissenschaft, deren Aufgabe sei, die zusammengesetzten Körper in ihre einfachen Bestandtheile zu zerlegen und aus den letzteren wieder aufzubauen. Reine oder philosophische Chemie wurde damals schon eben so scharf von der angewandten oder technischen Chemie unterschieden, wie dieses heute noch geschieht.

In der Mitte des 18. Jahrhunderts galt noch immer die Definition Geber's, dass ein Metall ein schmelzbarer, dehnbarer und mit anderen Metallen mischbarer Körper sei. Gold und Silber wurden als vollkommene, und Kupfer, Eisen, Zinn und Blei als unvollkommene Metalle betrachtet, Quecksilber dagegen wurde nur als ein den Metallen ähnlicher Körper angesehen, bis 1760 beobachtet wurde, dass es durch starkes Erkalten zum Erstarren gebracht werden konnte, und nun als wahres, aber bei gewöhnlicher Temperatur schon geschmolzenes Metall galt. Arsen, Antimon, Wismuth und Zink wurden wegen ihrer Sprödigkeit Halbmetalle genannt; zu ihnen kam 1735 das Kobalt, 1751 das Nickel und 1774 das Mangan, während das Platin gegen 1750 als ein eigenthümliches Metall erkannt wurde, und Molybdän und Wolfram bald nach 1780 entdeckt wurden. Man wusste, dass viele Erze Verbindungen von Metallen mit Schwefel sind und stellte solche künstlich dar. Die verschiedenen Metalle hielt man für Verbindungen von Phlo-

giston mit Metallkalken, und Schwefel, Phosphor und Kohle als Verbindungen von Phlogiston mit den Säuren dieser Elemente. Als den Metallkalken nahestehende Körper wurden die Alkalien, alkalischen und eigentlichen Erden (Alaunerde, Kieselerde etc.) angesehen. Es war bekannt, dass Metalle sich nur mit Säuren verbinden, unter Abgabe des in ihnen enthaltenen Phlogiston, d. h. wenn sie verkalkt sind. Von einfachen Gasen kannte man die brennbare Luft, die entweder als reines Phlogiston oder als phlogistisirtes Wasser angesehen wurde, die dephlogistisirte oder Feuerluft (Sauerstoff), die phlogistisirte Luft (Stickstoff) und die dephlogistisirte Salzsäure (Chlor).

Bekannt war auch schon vor Lavoisier, dass, wenn ein Metall verkalkt wird, das Gewicht zunimmt; aber dieses Schwererwerden, glaubte man, beruhe darauf, dass die Metalle durch diese Veränderung dichter würden. Ueberhaupt alle chemischen Theorien, welche bis zum Ende des 18. Jahrhunderts herrschend waren, zogen fast ausschliesslich nur die qualitativen Vorgänge in Betracht; die Gewichtsverhältnisse wurden nur nebenbei berücksichtigt; aber doch war im Allgemeinen das Princip anerkannt, dass, wenn ein Körper bei chemischer Veränderung an Gewicht zunimmt, sich etwas mit ihm vereinigt haben muss; während das Leichterwerden darauf hindeutet, dass etwas hinweggegangen ist. Allerdings meinten Einige, dass die Feuermaterie oder das Phlogiston etwas absolut Leichtes, von der Erde Wegstrebendes sei; aber diese Ansicht wurde nie allgemein angenommen. Unklarheit und Verwirrung über die Ursache von Gewichtsveränderungen herrschten wohl; so nahmen Viele an, dass das absolute Gewicht eines Körpers durch Wechsel der Dichtigkeit sich ändern könne, und Einige glaubten sogar bewiesen zu haben, dass, wenn man einen Körper in eine Verbindung einführe und dann wieder abscheide, er sein Gewicht verändert habe.

Das neueste Zeitalter der Chemie, das der quantitativen Forschung, beginnt mit Lavoisier (1743 bis 1794). Sorgfältig erzogen und mit reichen Mitteln ausgestattet, beschäftigte er sich in seinen jüngeren Jahren, ausser mit Chemie, mit Botanik, Mineralogie und Astronomie; seine mathematischen und physikalischen Kenntnisse befähigten ihn, eine vollkommene Revolution in der Chemie durchzuführen. Die Mittel und Methoden, welche er in diese Wissenschaft einführte, und die wir jetzt als chemische in Anspruch nehmen, galten damals mehr als physikalische. Allerdings haben Andere vor ihm quantitativ gearbeitet, und Einige, wie Black und Cavendish, arbeiteten sogar genauer als Lavoisier; aber dieser hat das grosse Verdienst, dass er die so erhaltenen Resultate benutzte, um die Unrichtigkeit von Stahl's Hypothese nachzuweisen und zu zeigen, dass eine jede chemische Veränderung darin besteht, dass zwei oder mehrere Körper sich entweder vereinigen oder einen Theil ihrer Bestandtheile gegenseitig austauschen und dabei das Gesammtgewicht der Körper sich nicht ändert.

Lavoisier zeigte so, dass die Wage das wichtigste Instrument der chemischen Forschung sei, und er war der erste Chemiker, welcher bestimmt aussprach, dass die Materie unzerstörbar ist.

Seine erste wichtige Untersuchung betraf einen Gegenstand, welcher damals viel discutirt wurde, nämlich ob Wasser sich beim Kochen in Erde verwandle. 101 Tage lang erhitzte er Wasser in einem verschlossenen und gewogenen Glasgefässe und fand dann, dass das Gefäss und der Inhalt genau so viel wogen, als am Anfange des Versuches. Er leerte dann das Wasser aus, wog das getrocknete Gefäss und fand, dass es 17,4 Gran verloren hatte, während das Wasser beim Verdampfen einen Rückstand von 20,4 Gran liess. Den Ueberschuss von 3 Gran als Versuchsfehler betrachtend, schloss er, dass sich das Wasser beim Kochen nicht in Erde verwandle, sondern etwas von dem Glase aufnehme, ohne die Natur des Gelösten ausfindig machen zu können [1]). Dieselbe Frage wurde bald nachher von Scheele gelöst, aber in einer ganz anderen Art. Er untersuchte den Rückstand qualitativ und fand, dass er Kieselerde und Alkalien enthielt, welche das Wasser aus dem Glase aufgenommen hatte.

Als Lavoisier mit den neuen und unerwarteten Entdeckungen Black's, Priestley's und Cavendish's bekannt wurde, öffnete sich ihm ein neuer Gesichtskreis, und nun warf er sich mit Eifer auf das Studium der Chemie. Er sah bald ein, dass die alte Theorie nicht fähig war, die Verbrennungserscheinungen zu erklären, und durch eigene Versuche sowohl, als unter Benutzung der Resultate Anderer, gelang es ihm, die richtige Erklärung zu finden. Zwar haben Andere vor ihm in vereinzelten Fällen das Richtige gefunden, so z. B. zeigte Bayen 1774, dass, wenn Quecksilberkalk durch Erhitzen in Quecksilber verwandelt wird, sich ein Gas entwickelt, dessen Gewicht gleich ist dem Verlust, den das Quecksilber erlitten hat, und schloss daraus, dass entweder Stahl's Hypothese unrichtig sei, oder dass der Quecksilberkalk ohne Hinzufügung von Phlogiston in das Metall verwandelt werden könne. Aber diese und ähnliche Beobachtungen schmälern nicht das grosse Verdienst Lavoisier's, der Erste gewesen zu sein, der in consequenter Weise seine richtigen Ansichten zu der jetzt gültigen Theorie zusammenwob.

Wenn ein Mann wie Lavoisier so viel für den Fortschritt der Wissenschaft gethan hat, so möchte es kleinlich erscheinen, seine Fehler und Schwächen zu erwähnen. Aber die Geschichte der Chemie muss darauf eingehen; Lavoisier muss der Vorwurf gemacht werden, dass er ihm bekannt gewordene Entdeckungen Anderer sich, als von ihm selbständig gemachte, anzueignen gesucht hat. Während Einige behauptet haben, dass Lavoisier einzig und allein der Gründer der neueren Chemie ist, haben Andere angegeben, dass er die Ansichten,

[1]) Oeuvres de Lavoisier 2, 22.

die er zuerst aufstellte, nur aus den Arbeiten Anderer geschöpft, aber diese als seine eigenen ausgegeben habe. Die Frage ist in der letzten Zeit viel besprochen worden; aber keiner seiner Vertheidiger hat vermocht, diese Trübung in dem Charakter des grossen Mannes wegzuschaffen [1]).

Seine Untersuchungen über die Verbrennung beginnen 1772. In der ersten Abhandlung giebt er an, dass beim Verbrennen von Schwefel und Phosphor kein Verlust, sondern eine Gewichtszunahme stattfinde und diese Zunahme beruhe darauf, dass bei der Verbrennung eine grosse Menge von Luft fix würde, indem sie sich mit den Dämpfen vereinige. Diese Entdeckung liess ihn schliessen, dass eine solche Aufnahme von Luft stets stattfände, wenn ein Körper bei der Verbrennung oder Calcination sein Gewicht vergrössere. Um dies zu bestätigen, erhitzte er Bleiglätte mit Kohle und fand, dass dabei eine bedeutende Menge von Luft frei wurde. Diese Entdeckung erschien ihm als eine der interessantesten, welche seit Stahl gemacht worden sei.

Es ist hier ausdrücklich hervorzuheben, dass zu dieser Zeit die Zusammensetzung der Luft sowie der Sauerstoff unbekannt waren; und seine angeblich neue Theorie ist genau dieselbe, welche Jean Rey 1630 schon aufgestellt hatte.

Im folgenden Jahre veröffentlichte er seine „*Opuscules physiques et chymiques*". Er behandelte darin zuerst die Luftart, die sich bei der Verbrennung, Athmung und Gährung entwickelt, und die auch in gewissen Körpern enthalten ist. Die Ansichten, die er darin entwickelte, sind genau dieselben, welche Black schon lange vorher ausgesprochen hatte; aber er erwähnt Black an keiner Stelle, und dies ist um so auffallender, als in einer interessanten Correspondenz, welche erst vor einigen Jahren aufgefunden worden ist, Lavoisier, Black seinen Meister und Lehrer nennt, welcher zuerst Licht auf die Lehren geworfen habe, die Lavoisier dann in die Chemie einführte [2]).

Im Jahre 1774 [3]) beschrieb er Versuche über die Calcination von Zinn und Blei, welche er wie Boyle in zugeschmolzenen Kolben erhitzte. So lange das Gefäss verschlossen war, änderte es nicht sein Gewicht, aber als die Spitze abgebrochen wurde und Luft eindrang, nahm das Gewicht zu. Weiter bewies er, dass nur ein Theil der Luft von dem geschmolzenen Metalle aufgenommen wurde, und dass die rückständige Luft verschieden von der gewöhnlichen und fixen Luft sei.

Es geht hieraus klar hervor, dass Lavoisier nun die Luft als ein Gemenge verschiedener elastischer Flüssigkeiten betrachtete; aber seine Ansichten waren noch unklar und nicht so bestimmt, als man annehmen würde, wenn man die grössere Abhandlung liest, welche in den Memoiren der Akademie für das Jahr 1774 veröffentlicht ist. Die

---

[1]) Kopp, Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit. Seite 141. — [2]) Brit. Assoc. Reports. 1871, 189. — [3]) Journ. de Phys. Dec. 1774.

Erklärung dafür ist jedoch sehr einfach; obgleich vom Jahre 1774 datirt, wurden diese Memoiren erst 1778 veröffentlicht, und genau so ging es mit den anderen Veröffentlichungen der Akademie; die Abhandlungen wurden, nachdem sie verlesen waren, gedruckt, und so kam es sehr häufig vor, dass die Verfasser Zusätze oder Abänderungen machten, um ihrer Arbeit den Anstrich zu geben, als ob sie den allerneuesten Standpunkt einnehme. Besonders hat Lavoisier dies häufig gethan, ohne aber zu erwähnen, dass die neuen Beobachtungen, welche er aufführt, von Anderen gemacht wurden.

Eine bestimmte Erwähnung des Sauerstoffs findet sich zuerst in einer Abhandlung über das Princip, welches sich bei der Calcination mit den Metallen vereinigt, welche 1775 vor der Akademie gelesen wurde. Er nennt hier die neue Luftart: „*l'air eminemment respirable*“ oder „*l'air pur ou vital*“ [1]). Jetzt zeigt er, dass dieses Gas nothwendig ist, um Metalle zu calciniren, und dass man es durch Erhitzen von rothem Präcipitat erhalte. Den Ausdruck säurebildendes Princip oder Oxygen gebraucht er zuerst im Jahre 1778; er beweist dann, dass dieses Gas mit Kohle, Salpeterluft, Schwefel und Phosphor die entsprechenden Säuren bildet, und wenn es sich mit Metallen verbindet, deren Kalke oder Oxyde entstehen. In seinen „Elementen der Chemie“ endlich sagt er, dass diese Luft von Priestley, Scheele und ihm fast zu derselben Zeit entdeckt worden sei. Nun ist aber kein Zweifel darüber, dass Priestley im October 1774 in Paris war und Lavoisier seine Entdeckung der neuen Luftart mittheilte. In seinem letzten Werke, dass 1800 erschien, sagt Priestley: „Da ich nun einmal über den Gegenstand des Entdeckungsrechtes spreche, will ich, wie die Spanier sagen, keine Tinte in meinem Tintenstecher lassen, in der Hoffnung, dass es das letzte Mal sein möge, dass ich das Publicum damit belästige. Lavoisier sagt: Diese Luftart (womit er dephlogistisirte Luft meint) wurde fast zu derselben Zeit von Priestley, Scheele und mir entdeckt. Der Fall war aber dieser: Kurz vorher, ehe ich nach Paris ging, hatte ich die Entdeckung dieser Luft (1774) gemacht. Ich erwähnte dieselbe an Lavoisier's Tafel in Gegenwart der meisten Gelehrten der Stadt und sagte, dass es eine Luftart sei, in welcher eine Kerze besser brenne, als in gewöhnlicher Luft; ich hatte ihr aber damals noch keinen Namen gegeben. Die ganze Gesellschaft, und Herr und Frau Lavoisier nicht weniger als die Anderen, drückte ihr grosses Erstaunen aus. Ich erwähnte, dass ich sie aus *praecipitatum per se* und „*red lead*“ erhalten habe; da ich aber Französisch nur unvollkommen spreche und die wissenschaftlichen Ausdrücke nur wenig kenne, so sagte ich *plomb rouge*, was Niemand verstand, bis Macquer sagte, ich meine wohl Mennige. Scheele's Entdeckung war jedenfalls unabhängig, obwohl er sie, wie ich glaube, später gemacht hat.“

[1]) Oeuvres 1, 38.

Lavoisier wusste folglich damals noch nicht, dass dieses Gas aus rothem Präcipitat erhalten werden kann, und folglich muss ihm die Entdeckung des Sauerstoffes abgesprochen werden, auf welche er erst 1782 Ansprüche erhob.

Die zwei Abhandlungen, in welchen er seine Ansichten über Verbrennung und Athmung zuerst klar darlegte, sind eine über Verbrennung im Allgemeinen, welche er der Akademie 1775 vorlegte, und eine andere mit dem Titel: „Betrachtungen über die Phlogistontheorie", die 1783 veröffentlicht wurde. In der ersteren geht er noch nicht so weit, an Stahl's Hypothese eine, klar durch Versuche bewiesene, zu setzen, sondern nur eine, welche ihm besser mit den Naturgesetzen übereinzustimmen scheine, und die weniger mit bekannten Thatsachen im Widerspruch stehe. In seiner zweiten Abhandlung aber entwickelt er seine Theorie viel vollständiger. Er leugnet nun vollständig die Existenz eines Princips der Verbrennung und behauptet, dass Kohle, Schwefel, Phosphor und die Metalle einfache Körper seien, und die Veränderung, die sie durch Verbrennung oder Calcination erleiden, beruhe darauf, dass sie sich mit Sauerstoff verbänden.

Diese klaren Angaben wurden indess nicht von den Anhängern der Phlogistontheorie angenommen, und Priestley widersprach denselben bis zum Ende seiner Tage. Der Hauptgrund des Widerspruches, den die ausgezeichneten Chemiker dieser Zeit erhoben, war der, dass die alte Schule die Entwickelung des brennbaren Gases bei der Auflösung von Metallen in Säuren viel besser erklären konnte, als Lavoisier. Bergman hatte schon nachgewiesen, dass Metalle sich nicht als solche, sondern nur als Kalke in Säuren lösen. Nach der allgemein, herrschenden Ansicht aber bestand die Calcination eines Metalles darin dass es sein Phlogiston abgab. Dasselbe aber musste dann auch stattfinden, wenn ein Metall in einer Säure aufgelöst wird; das Phlogiston entweicht dann als brennbare Luft, die entweder als Phlogiston selbst, oder als phlogistisirtes Wasser betrachtet wurde. Bei der Anwendung von Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure aber verbindet sich das Phlogiston mit diesen Säuren, welche dann im phlogistisirten Zustande, d. h. als salpetrige Säure oder schweflige Säure entweichen. Diese letzteren Reactionen konnte Lavoisier durch seine Theorie leicht erklären, er wies nach, dass die sogenannten phlogistisirten Säuren niedere Oxyde des Stickstoffes und Schwefels sind. Hieraus aber zog er den Schluss, das beim Auflösen von Zink oder Eisen in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ein ähnlicher Vorgang stattfände, und die brennbare Luft, von der er verschiedene Arten annahm, ebenfalls aus niederen Oxyden der Säuren bestehe, und dass folglich beim Verbrennen der brennbaren Luft wieder die Säuren entstehen müssten, welche bei der Darstellung angewandt worden. Aber alle Versuche, die er anstellte, um in den Verbrennungsproducten diese Säuren nachzuweisen, schlugen fehl. Er nahm hiernach an, dass das, was beim

Brennen dieser Luft entstehe, ein äusserst flüchtiger Körper sei, und versuchte deshalb, ihn durch Wasser oder Kalilauge zu absorbiren, natürlich ohne irgend welches Resultat.

Im Jahre 1783 kam nun Cavendish's Freund Blagden nach Paris und theilte Lavoisier mit, dass Cavendish gefunden habe, dass bei der Verbrennung von brennbarer Luft Nichts als Wasser entstehe. Im Juni desselben Jahres wiederholten Lavoisier und Laplace diesen Versuch in grossem Maassstabe und theilten als Ergebniss der Akademie mit, dass sie gefunden hätten, Wasser sei kein einfacher Körper, wie bisher angenommen worden, sondern eine Verbindung von Sauerstoff und brennbarer Luft, und im November desselben Jahres zeigte Lavoisier, dass das Wasser durch verschiedene Reactionen in seine Elemente zerlegt werden könne, und dass bei den meisten dieser Zersetzungen Wasserstoff frei werde.

In der späteren ausführlichen Abhandlung, welche 1784 veröffentlicht wurde, nimmt Lavoisier die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers für sich allein in Anspruch. Aus dem früher schon Erwähnten aber ergiebt sich klar, dass an dieser Entdeckung drei grosse Männer betheiligt waren:

Cavendish als Derjenige, der zuerst die Thatsache feststellte, aus welcher die Erkenntniss der Zusammensetzung des Wassers hervorging, ohne dass für ihn nachzuweisen wäre, er habe als der Erste die Zusammengesetztheit des Wassers gefolgert, oder dass ihm die richtige Bestimmung der Bestandtheile des Wassers zuzuerkennen wäre; Watt als Derjenige, der zuerst aus dieser Thatsache auf die Zusammengesetztheit des Wassers geschlossen hat, aber ohne dass er, bezüglich der Natur der Bestandtheile desselben, zu dem richtigen Resultate gekommen wäre; Lavoisier endlich, für welchen aus der nämlichen Thatsache zugleich mit der Erkenntniss der Zusammengesetztheit des Wassers zuerst die richtige Bestimmung und genaue Angabe der Bestandtheile desselben hervorging[1]).

Lavoisier's Theorie hatte nun den Sieg errungen; sie verbreitete sich rasch unter der jüngeren Generation und fand bald allgemeine Zustimmung. Auch Black nahm sie an; Cavendish zog sich von der Wissenschaft zurück; Priestley aber erhob noch immer Widerspruch; 1796 machte er darauf aufmerksam, dass, wenn Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen geglüht werde, sich brennbare Luft entwickle, während nach Lavoisier's Theorie sich nur Kohlensäure bilden dürfe. Diese Thatsache widerlege das antiphlogistische System und bestätige seine Ansicht, dass die Oxyde Wasser enthielten und brennbare Luft phlogistisirtes Wasser sei. Dieser Einwurf kam den Anhängern Lavoisier's sehr ungelegen, da sie ihn nicht widerlegen konnten; sie nahmen an, dass auch in der am stärksten erhitzten Kohle

[1]) Kopp, Ansichten über die Aufgabe der Chemie u. s. w. S. 309.

noch Wasserstoff enthalten sei, was Priestley in seinem letzten Werke „The doctrine of Phlogiston established“ 1800 überzeugend widerlegte. In demselben Jahre aber zeigte Cruikshank, dass das auf obige Weise erhaltene Gas keinen Wasserstoff enthält, sondern eine Sauerstoffverbindung ist, welche er *gaseous oxyde of carbon* oder Kohlenoxydgas nannte.

Wenn wir von unserem jetzigen Standpunkte auf diese grosse Streitfrage zurückblicken, so finden wir in der phlogistischen Hypothese den Ausdruck einer allgemeinen Thatsache, deren richtiges Verständniss allerdings ihren Anhängern verborgen blieb. Die Phlogistiker behaupteten, dass bei der Verbrennung eines Körpers Etwas, das sie Phlogiston nannten, entweiche, während Lavoisier zeigte, dass nichts Körperliches weggehe, sondern im Gegentheil Sauerstoff (oder ein anderes Element) sich mit dem brennenden Körper verbinde. Aber während er so einer unrichtigen Ansicht eine richtige entgegensetzte, übersah er, dass die phlogistische Theorie von einem Gesichtspunkte aus auch eine andere Auslegung zulässt. Setzt man nämlich statt Phlogiston das Wort „Energie“, so ist die alte Hypothese ein Ausdruck der letzten Entwickelung des chemischen und physikalischen Begriffes der Wärme. Wir wissen jetzt, dass, wenn sich zwei Elemente verbinden, genau ebenso viel Energie in Form von Wärme, Licht etc. frei wird, als nöthig ist, um die Verbindung wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Die Thatsache, dass jede bestimmte chemische Verbindung stets eine constante Zusammensetzung hat, wurde zuerst durch die Bestrebungen, die Zusammensetzung neutraler Salze genau festzustellen, ermittelt. Von 1775 an beschäftigte sich Bergman und von 1780 an auch Kirwan mit solchen Untersuchungen, aber ihre analytischen Resultate waren ungenau und stimmten nicht mit einander überein. Cavendish erkannte zuerst, dass die Verbindungsgewichte von Basen und Säuren einer gewissen Gesetzmässigkeit unterlagen, und er hat das Wort „Aequivalent“ in die Chemie eingeführt. Seine Ansichten blieben jedoch, da er sie nur gelegentlich aussprach, und die Aufmerksamkeit der Chemiker zu der Zeit anderweitig in Anspruch genommen war, ohne Einfluss auf die Entwickelung der theoretischen Chemie.

Die Erkenntniss, dass die zur Bildung von Neutralsalzen erforderlichen Mengen von verschiedenen Säuren und Basen einer gewissen Gesetzmässigkeit folgen, wurde gewonnen durch die Beobachtung, dass, wenn zwei neutrale Salze sich gegenseitig zersetzen, die zwei neuen Salze, welche so entstehen, wieder neutral sind.

Es scheint, dass Lavoisier zuerst die Gewichtsverhältnisse beachtete, die bei solchen Zersetzungen statthaben; aber die Lösung des Problems fand er nicht. Dies war Richter (1762 bis 1807) vorbehalten; in seiner chemischen Messkunst oder Stöchiometrie

zeigte er, dass die Gewichtsmengen verschiedener Basen, welche ein bestimmtes Gewicht einer Säure sättigen, ebenfalls ein anderes aber ebenso constantes Gewicht einer anderen Säure neutralisiren, so dass, wenn man ermittelt, wie viel von einer gewissen Base nöthig ist, um ein gegebenes Gewicht verschiedener Säuren zu sättigen und dann feststellt, welche Gewichtsmengen der verschiedenen Basen erforderlich sind, um ein bestimmtes Gewicht einer und derselben Säure zu neutralisiren, man berechnen kann, in welchem Verhältnisse sich eine jede Base mit einer jeden dieser Säuren verbindet. Weiter erkannte er, dass, wenn man verschiedene Metalle in einer bestimmten-Menge von Schwefelsäure löst, ein jedes dieselbe Menge von Sauerstoff aufnimmt, oder wie später gesagt wurde, dass die Gewichtsmengen verschiedener Oxyde, die eine bestimmte Menge einer Säure neutralisiren, gleich viel Sauerstoff enthalten. Diese wichtigen Beobachtungen fanden wenig Beachtung und noch weniger Anerkennung von seinen Zeitgenossen, die alle in Anspruch genommen waren durch den Kampf für und wider das Phlogiston.

Die Untersuchungen Richter's und seiner Vorgänger bezogen sich hauptsächlich auf die Gewichtsverhältnisse solcher Körper, welche nach den Lehren des Lavoisier'schen Systemes keine einfachen Körper waren. Lavoisier selbst erkannte schon, dass zwei Elemente sich in verschiedenen, aber bestimmten Verhältnissen vereinigen können. Dieser Ansicht entgegen trat Claude Louis Berthollet in seinem classischen Werke: „Versuch einer chemischen Statistik" (1803), worin er versuchte, die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen auf gewisse, unveränderliche Grundeigenschaften der Materie zurückzuführen. Nach ihm ist die chemische Anziehungskraft wahrscheinlich eine Aeusserung derselben Kraft, welche die allgemeine Schwere bedingt; aber ihre Wirkungen sind viel verwickelter, weil die kleinsten Theilchen der Materie so ausserordentlich nahe bei einander sind. Die Chemiker müssen daher die verschiedenen Erscheinungen Schritt für Schritt mit der Beobachtung verfolgen, um so zu allgemeinen Grundsätzen zu gelangen, ähnlich den allgemeinen Grundprincipien der Mechanik. Dieses von Berthollet gesteckte Ziel ist sicherlich der Gipfelpunkt, auf den alle chemische Forschung gerichtet sein muss, auch wenn es nicht richtig ist, dass chemische Verwandtschaft und Schwere derselben Ursache entspringen; aber trotzdem haben seine geistreichen Ideen wenig Einfluss auf die Entwickelung der Chemie gehabt, obwohl er, indem er den Einfluss der Masse der wirksamen Körper genau studirte, die Einsicht in die chemischen Erscheinungen wesentlich förderte[1]). Aber da er von der Annahme ausging, dass chemische Veränderungen nur durch die Gesetze der Mechanik bedingt seien, konnte er nicht zugeben, dass die einfachen Körper sich in be-

[1]) Siehe Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie.

stimmten Gewichtsverhältnissen mit einander vereinigten. Diese Ansichten führten ihn zu dem so berühmt gewordenen Streite mit seinem Landsmanne Proust (1755 bis 1826), der zuerst nachwies, dass, wenn zwei Elemente sich in mehr als einem Verhältnisse verbinden, wie z. B. im Falle von Metallen, die zwei Oxyde bilden, die mit einer und derselben Menge von Sauerstoff verbundenen Mengen des Metalles verschieden sind, aber jede derselben stets constant ist. Diese Beobachtung hätte ihn zur Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen führen sollen; aber seine Analysen waren nicht genau genug, um dies erkennen zu lassen.

Während Berthollet und Proust diesen Gegenstand noch discutirten, war es dem speculativen Kopfe Dalton's gelungen, eine Hypothese zu finden, welche die constante Zusammensetzung chemischer Verbindungen in einer einfachen und lichtvollen Weise erklärte. Demokrit und nach ihm Epikur und Lucretius hatten schon gelehrt, dass alles Körperliche aus bestimmten kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen bestehe. Diese Ansicht und die, dass die Eigenschaften dieser Atome die Eigenschaften der Körper bedingen, und dass chemische Verbindung auf inniger Aneinanderlegung ungleichartiger Atome beruhe, wurde schon im 17. Jahrhundert von hervorragenden Chemikern ausgesprochen. Aber John Dalton (1766 bis 1844) hat zuerst die Atomtheorie in dem Sinne erfasst, in dem sie seitdem in der Chemie allgemein angenommen worden ist. Dalton trat an die Lösung dieser Aufgabe mit einer Zuversichtlichkeit heran, die uns staunen macht; aber er war dazu befähigt durch seinen eigenthümlichen wissenschaftlichen Charakter. Schon früh darauf angewiesen, im Leben sich selbst seinen Weg zu machen, verfolgte er auch in der Wissenschaft seine eigenen Bahnen; die neue Theorie, die er aufstellte, beruhte vollständig auf selbständigen Versuchen; er sagt selbst, dass er oft irre geleitet worden, indem er sich auf Versuche Anderer verliess, und deshalb habe er sich entschlossen, so wenig als möglich von dem zu schreiben, was er nicht durch eigene Versuche ermittelt habe. Als Experimentator ist er durch viele seiner Zeitgenossen weit übertroffen worden, aber um so wunderbarer muss es erscheinen, dass er aus seinen nicht besonders genauen Versuchen Schlussfolgerungen zu ziehen wusste, die seinen Namen zu einem so hoch stehenden in der Geschichte unserer Wissenschaft gemacht haben, dass, wie von Lavoisier auch von ihm gesagt worden ist, er habe erst eine eigentlich wissenschaftliche Chemie begründet. Seine erste Tabelle der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen gasförmiger und anderer Körper findet sich in einer Abhandlung über die Absorption von Gasen und anderen Flüssigkeiten, die er der literarischen und naturforschenden Gesellschaft in Manchester im October 1803 mittheilte. Er giebt darin zum Schluss nur ganz allgemeiu an, dass eine Bestimmung der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen der Körper seines Wissens etwas ganz Neues

sei, und er habe sich damit in der letzten Zeit mit bemerkenswerthem Erfolge beschäftigt.

Er giebt dann folgende Tabelle:

Wasserstoff	1	Stickoxydul	13,7
Stickstoff	4,2	Schwefel	14,4
Kohlenstoff	4,3	Untersalpetersäure .	15,2
Ammoniak	5,2	Schwefelwasserstoff .	15,4
Sauerstoff	5,5	Kohlensäure	15,3
Wasser	6,5	Alkohol	15,1
Phosphor	7,2	Schweflige Säure . .	19,9
Phosphorwasserstoff .	8,2	Schwefelsäure . . .	25,4
Salpetriges Gas . . .	9,3	Sumpfgas	6,3
Aether	9,6	Oelbildendes Gas . .	5,3
Kohlenoxyd	9,2		

Wie er zu diesen Zahlen gelangte, giebt er nicht an, sondern er erwähnt nur, dass die verschiedene Löslichkeit der Gase in Wasser abhänge vom Gewicht und der Anzahl der kleinsten Theilchen der verschiedenen Gase.

Es ist schwierig, dem Gedankengange zu folgen, auf dem Dalton zu dieser Theorie kam. Bis dahin hatte er sich fast ausschliesslich mit Mathematik und Physik beschäftigt und es waren wohl mathematische Betrachtungen, welche ihn zuerst leiteten und nicht die Entdeckungen Richter's und anderer Chemiker. Schon 1802 erwähnt er in einer Abhandlung über die Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Gase in der Atmosphäre enthalten sind, dass der Sauerstoff sich mit einer gewissen Menge von salpetriger Luft (Stickoxyd) oder der zweifachen Menge verbinden könne, aber nicht mit irgend einer dazwischenliegenden Menge, und diese Beobachtung hat ihn unzweifelhaft bei der Aufstellung der obigen Tabelle geleitet, denn er führt darin an, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs 5,5 und das des Stickstoffs 4,2 sei, während er als Atomgewichte oder die relativ kleinsten Gewichtsmengen des salpetrigen Gases (Stickoxyd) und der Untersalpetersäure die Zahlen 9,3 und 15,2 giebt. Die erstere ist wohl ein Druckfehler für 9,7, und man darf annehmen, dass Dalton zu der Ansicht gekommen war, dass sein salpetriges Gas eine Verbindung von einem Atom Stickstoff und einem Atom Sauerstoff sei, während die von ihm Salpetersäure genannte Verbindung auf ein Atom Stickstoff zwei Atome Sauerstoff enthalte.

Die Grundsätze seiner neuen Theorie, sowie das Gesetz der multiplen Proportionen, aus dessen Erkenntniss seine Theorie hervorging, wurden jedoch erst 1807 durch seinen Freund Th. Thomson in der dritten Auflage seines Lehrbuches veröffentlicht, und Dalton selbst gab eine eingehendere Darstellung in seinem „Neuen System des chemischen Wissens", dessen erste Abtheilung 1808 erschien. Wie

Thomson mittheilt, war es eine Untersuchung des ölbildenden Gases und Sumpfgases, welche ihn zu dem Gesetze der multiplen Proportionen führte. Er fand, dass beide Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und dass in dem letzteren Körper genau zweimal soviel Wasserstoff mit einem bestimmten Gewichte Kohlenstoff verbunden ist als im ersteren. Er nahm hiernach an, dass ölbildendes Gas aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff zusammengesetzt sei. Dieselbe Idee wandte er dann auf die Zusammensetzung der Oxyde des Kohlenstoffs und Stickstoffs, auf Ammoniak und andere Körper an und wies nach, dass man die Zusammensetzung dieser und anderer Verbindungen am einfachsten dadurch erklären könne, indem man annehme, dass in denselben je ein Atom des einen Elementes mit 1, 2, 3 etc. Atomen eines anderen zusammengelagert sei. Die Neuheit und Wichtigkeit dieser Ansicht liess es ihm zweckmässig erscheinen, die Atome der Elemente durch Symbole darzustellen und mit deren Hülfe die Zusammensetzung der Verbindungen in folgender Weise graphisch auszudrücken:

	Atomzeichen	Atomgewicht
Sauerstoff	○	7
Wasserstoff	⊙	1
Stickstoff	◑	5
Kohlenstoff	●	5
Wasser	⊙ ⊙	8
Ammoniak	◑ ⊙	6
Kohlenoxyd	○ ●	12
Kohlensäure	● ○ ●	19
Oelbildendes Gas	● ⊙	6
Sumpfgas	⊙ ● ⊙	7
Stickoxyd	○ ◑	12
Stickoxydul	○ ◑ ○	17
Salpetersäure	○ ◑ ○ ○	26
Essigsäure	● ○ ● ⊙ ○ ⊙	26

Wie man sieht, weichen die hier aufgeführten Atomgewichte beträchtlich ab von denen der ersten Tabelle und sind zum Theil höchst ungenau; er selbst hat wiederholt mehrere derselben abgeändert und andere als noch zweifelhaft hingestellt. Die Chemiker besassen eben damals noch nicht die Mittel, um genaue Analysen auszuführen; gerade um deshalb mehr ist der Scharfblick Dalton's zu bewundern, der aus diesen ungenauen Resultaten eine Theorie entwickelte, welche der

weiteren Entwickelung der Chemie den mächtigsten Anstoss gab, und von nun an der Leitstern war, auf den hin alle chemischen Untersuchungen gerichtet waren.

Von den Männern, die zunächst zur Verbreitung der Atomtheorie beitrugen, sind zu erwähnen Th. Thomson und Wollaston; vor Allem aber der grosse schwedische Chemiker Berzelius, welcher mit ausdauerndem Fleisse und bewunderungswürdiger Genauigkeit die Zusammensetzung einer sehr bedeutenden Anzahl von Verbindungen bestimmte und so den Grundstein legte für das Gebäude der Chemie, wie es jetzt dasteht. Im Jahre 1818 veröffentlichte er seinen „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektricität", und bediente sich darin zuerst der noch jetzt gebräuchlichen chemischen Symbole und Formeln, um die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Verbindungen auszudrücken. Jetzt war vollständig bewiesen, dass die einfachen Körper sich zu Verbindungen vereinigen, entweder in dem Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multiplen derselben.

Während Lavoisier nur 23 Elemente kannte, wurde die Zahl bald durch die Entdeckungen Berzelius' und Anderer beträchtlich vermehrt. Humphry Davy zeigte 1807, dass die Alkalien nicht einfache Körper, sondern Sauerstoffverbindungen eigenthümlicher Metalle sind. Gay-Lussac wies nach, dass die oxydirte Salzsäure (das von Scheele dephlogistisirte Salzsäure genannte Chlor, ein einfacher Körper ist. Courtois entdeckte 1811 das Jod, welches dann von Gay-Lussac genauer untersucht wurde; derselbe zeigte, dass dieser Körper ein dem Chlor sehr nahe verwandtes Element ist. Entdeckungen neuer Elemente folgen von nun an rasch auf einander; dieselben hier aufzuzählen, ist nicht nöthig, da dieselben im speciellen Theile dieses Buches erwähnt sind.

Proust hatte schon 1806 die Behauptung aufgestellt, dass die Natur den chemischen Verbindungen bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse nach Gewicht und nach Maass anweise. Die Richtigkeit dieses Ausspruches wurde bald nachgewiesen. Während Dalton dies für die Gewichtsverhältnisse that, hat Gay-Lussac das unsterbliche Verdienst, das Gesetz aufgefunden zu haben, dem zu Folge die gasförmigen Körper zu Verbindungen zusammentreten. Im Jahre 1805 fand er und A. v. Humboldt, dass ein Raumtheil Sauerstoff sich mit genau zwei Raumtheilen Wasserstoff zu Wasser verbindet, und dass, was sie besonders betonen, dieses Verhältniss für jede Temperatur gelte. Diese Beobachtung wurde von Gay-Lussac weiter verfolgt, und 1808 veröffentlichte er seine berühmte Abhandlung über die Vereinigung der gasförmigen Substanzen unter einander, worin er nachwies, dass Gase sich nicht nur in sehr einfachen Verhältnissen unter einander verbinden, sondern dass auch die stattfindende Raumverminderung einem sehr einfachen Gesetze folgt, natürlich nur bei gleicher Temperatur

und gleichem Druck[1]). Hieraus folgt, dass die Volumgewichte der Gase in einem einfachen Verhältnisse zu dem Atomgewichte stehen müssen.

Die richtige Erklärung für diese Thatsache wurde 1811 von Avogadro[2]) gefunden, und die von ihm aufgestellte Hypothese ist jetzt allgemein von Physikern und Chemikern anerkannt. Nach derselben enthalten gleiche Raumtheile verschiedener Gase eine gleiche Menge kleinster Theilchen oder Molecüle. Die Gründe, welche zu einer solchen Annahme zwingen, werden in dem theoretischen Theile dieses Buches näher erörtert werden. Gay-Lussac's Entdeckung in Verbindung mit der lichtvollen Erklärung, welche der italienische Physiker aufstellte, verlieh natürlich Dalton's Theorie die kräftigste Stütze.

Die darauf folgende Entdeckung, welche die Atomtheorie weiter befestigte, wurde 1819 von Dulong und Petit gemacht[3]). Indem sie die specifische Wärme von 13 Elementen ermittelten, und die so gefundenen Zahlen mit den betreffenden Atomgewichten verglichen, fanden sie, dass die specifische Wärme dieser Elemente dem Atomgewichte umgekehrt proportional ist, oder in anderen Worten, dass die Atome dieser Elemente dieselbe Wärmecapacität besitzen. Obwohl, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, dieses Gesetz nicht für alle Elemente gilt, so ist es doch eines der wichtigsten Hülfsmittel, um die Atomgewichte vieler Elemente sicher festzustellen.

In demselben Jahre wurde von Mitscherlich ein ebenso wichtiges Gesetz entdeckt — das des Isomorphismus[4]). Hiernach können chemisch ähnliche Elemente sich in vielen Verbindungen im Verhältniss ihrer Atomgewichte vertreten, entweder vollständig oder theilweise, ohne dass die Krystallform der betreffenden Verbindung eine Veränderung erleidet. Dieses Gesetz hat, wie das der Atomwärme, zur Feststellung der Atomgewichte viel beigetragen.

Die neue Grundlage, welche Dalton der Wissenschaft gab, wurde durch dessen Arbeiten, sowie die Arbeiten anderer Chemiker in ganz Europa rasch erweitert, und bald erhob sich ein stolzes Gebäude, dessen weiterem Ausbau sich eine grosse Anzahl tüchtiger Kräfte mit Eifer befleissigte. Namentlich aber ist es die Entwickelung des organischen Theiles der Chemie, die am meisten überrascht. Dalton hatte sich vergeblich bemüht, nachzuweisen, dass die organischen Körper denselben Gesetzen gehorchen, wie die einfacheren unorganischen Verbindungen. Dies wurde erst durch Berzelius nachgewiesen, dessen genaue Analysen auch der organischen Chemie eine sichere und feste Grundlage gaben. Aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen aber glaubte er schliessen zu müssen, dass die chemischen Gesetze, welche die organische Welt beherrschen, andere sind als die, welche bei der

---

[1]) Mém. d'Arcueil. Tom. II. — [2]) Journ. Phys. par Delamétherie. 73, 58. — [3]) Ann. Chim. Phys. 10, 395. — [4]) Abhandl. Berlin. Akademie. 9. Dec. 1819.

Entstehung der unorganischen Verbindungen thätig sind. Während nämlich die unorganischen Verbindungen, sobald ihre Zusammensetzung sicher erkannt war, sich künstlich aus ihren Elementen aufbauen liessen, war dies nicht der Fall bei den organischen Verbindungen. Man konnte zwar die Körper, welche im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind, in neue Verbindungen verwandeln, aber alle Versuche, die mit der Absicht angestellt wurden, solche Körper synthetisch darzustellen, schlugen gänzlich fehl, so dass man annahm, dass zu ihrer Bildung eine besondere Kraft, die sogenannte Lebenskraft, mitwirken müsse.

Aber auch diese Kluft wurde endlich überbrückt. Der erste Schritt dazu war die künstliche Darstellung des Harnstoffs, welche Wöhler im Jahre 1828 kennen lernte. Diese Thatsache stand lange vereinzelt da; nach und nach gelang es auch, andere organische Körper aus den Elementen aufzubauen, und von nun an schritt die Synthese organischer Verbindungen allmälig immer rascher und rascher voran.

Unter den Männern, welche zu der weiteren Entwickelung der Chemie und besonders der organischen Chemie beigetragen haben, ist Liebig zu nennen. Er hat dieselbe nicht nur gefördert durch die zahlreichen glänzenden Entdeckungen, die er allein oder in Gemeinschaft mit Wöhler und Anderen machte, sondern auch dadurch, dass er der Erste war, welcher ein Unterrichtslaboratorium gründete und die bis dahin schwierige Methode der organischen Analyse ausserordentlich vereinfachte, die Agriculturchemie schuf und den innigen Verband zwischen der organischen Chemie und der physiologischen Chemie herstellte. Die Physiologie, welche vordem kaum eine Wissenschaft genannt werden konnte, entwickelte sich nun so rasch und kräftig, dass sie jetzt einfach als die Chemie und Physik des lebenden Körpers zu bezeichnen ist.

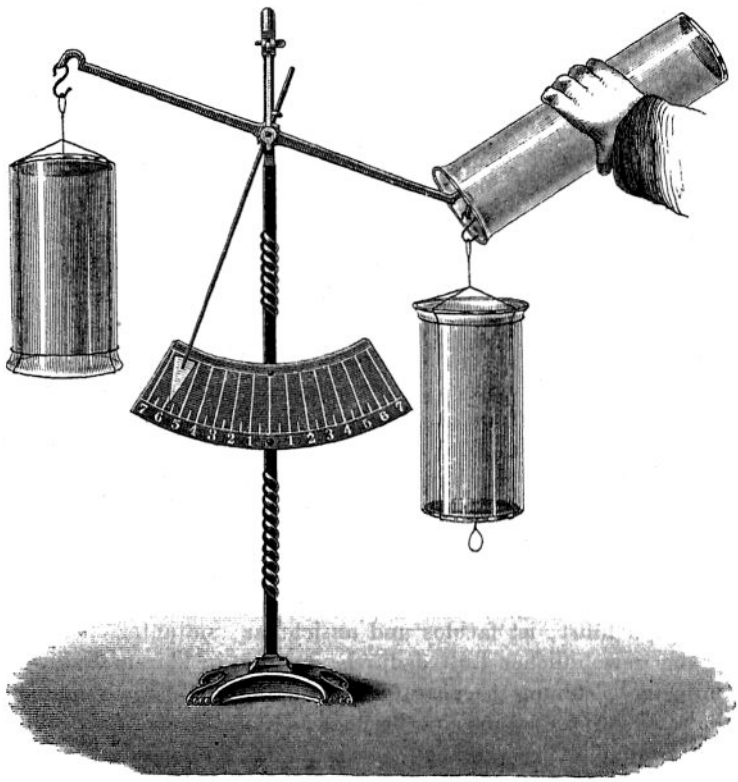
EINLEITUNG.

(1) Schon in sehr früher Zeit hat man erkannt, dass die festen und flüssigen Körper aus verschiedenen Arten von Materie bestehen; dass dieses auch für gasförmige Körper der Fall ist, wurde dagegen erst im letzten Jahrhundert nachgewiesen. Obwohl die meisten dieser verschiedenen Luftarten oder Gase farblos und unsichtbar wie gewöhnliche Luft sind, so lassen sie sich leicht unter sich, sowie von der Luft unterscheiden. In der geschichtlichen Entwickelung ist schon erwähnt worden, dass van Helmont zuerst auf diesen Punkt aufmerksam machte; seine Beobachtungen wurden jedoch bald wieder vergessen. Erst im Jahre 1750 wies Black bestimmt nach, dass das Gas, welches sich durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Marmor bildet, gänzlich verschieden von gewöhnlicher Luft ist. Er nannte es „fixe Luft", weil es in den milden Alkalien (wie damals die alkalischen Carbonate im Gegensatz zu den Aetzalkalien genannt wurden) fixirt ist. Diese Luftart, welche später Kohlensäure genannt wurde und jetzt den Namen Kohlendioxyd führt, ist farblos und unsichtbar; sie unterscheidet sich jedoch von gewöhnlicher Luft dadurch, dass sie in klarem Kalkwasser eine milchige Trübung hervorruft und unfähig ist, Verbrennung zu unterhalten, so dass, wenn eine brennende Kerze in das Gas gebracht wird, sie augenblicklich erlischt. Ferner ist das Kohlendioxyd schwerer als gewöhnliche Luft und kann daher, ähnlich wie Wasser, aus einem Gefässe in ein anderes ausgegossen, oder mit einem Heber abgezogen werden. Dass das Gas wirklich ausgeflossen ist, lässt sich mit Hülfe von Kalkwasser oder einer brennenden Kerze zeigen. Denselben Nachweis erreicht man, indem man ein Becherglas an einem Wagebalken aufhängt und ins Gleichgewicht bringt und dann das Gas einfliessen lässt, worauf das Glas sinkt (Fig. 2 a. f. S.).

Cavendish zeigte 1766, dass die brennbare Luft, welche bei der Einwirkung von Zink oder Eisen auf verdünnte Säuren entsteht, ebenfalls eine eigenthümliche Luftart ist. Dieses Gas, welches wir jetzt Wasserstoff nennen, ist so viel leichter als gewöhnliche Luft, dass man

es aufwärts von einem Gefässe in ein anderes fliessen lassen kann; durch einen brennenden Körper wird es augenblicklich entzündet und brennt mit nicht leuchtender Flamme. Seifenblasen, damit gefüllt, steigen rasch in die Höhe, und bringt man ein Becherglas (Fig. 3) mit der Oeffnung abwärts an einem Wagebalken ins Gleichgewicht und lässt dann Wasserstoff einströmen, so steigt der Arm, an welchem das Becherglas befestigt ist.

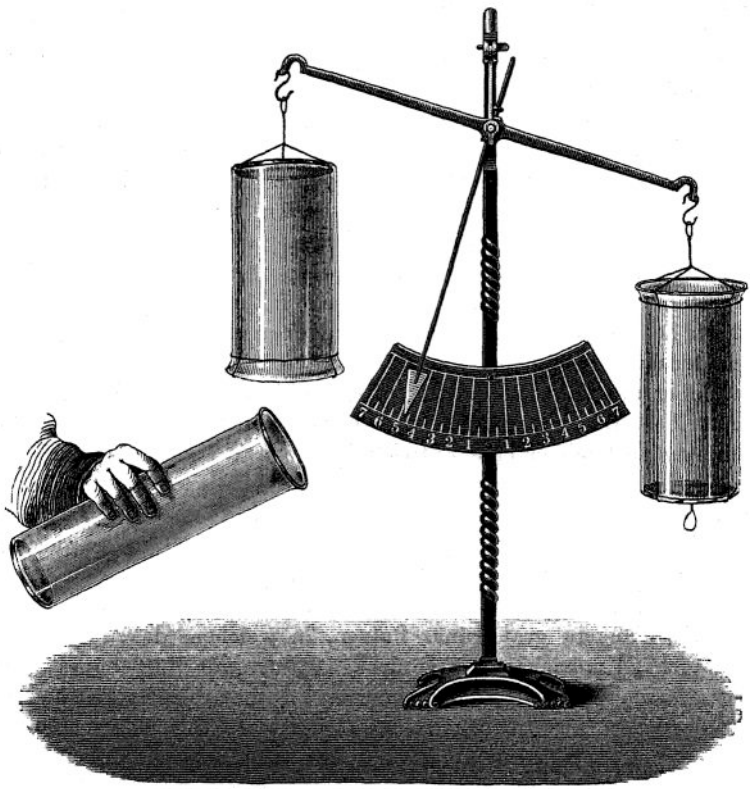
Fig. 2.



Am 1. August 1774 erhitzte Priestley rothes Präcipitat (Quecksilberoxyd) und erhielt so eine neue Luftart, welche wir jetzt Sauerstoff nennen, und die sich von anderen Gasen dadurch unterscheidet, dass ein glimmender Holzspan sich darin augenblicklich entzündet und lebhaft verbrennt; auch andere Körper, wie Schwefel, Phosphor u. s. w. verbrennen in dem Gase schneller und leichter und selbst solche, welche in gewöhnlicher Luft nicht zum Entzünden gebracht werden können, wie Eisendraht oder eine Uhrfeder, verbrennen darin mit grossem Glanz.

(2) Diese Beispiele sind genügend, um nachzuweisen, dass es unsichtbare Gase giebt, welche durchaus verschieden von gewöhnlicher Luft sind. Man kennt eine grosse Anzahl anderer Gase, welche in diesem Buche beschrieben werden; viele derselben sind nicht nur farblos und deshalb unsichtbar, sondern auch geschmacklos und geruchlos. Zur Nachweisung derselben müssen daher Versuche oder Experimente angestellt werden, d. h. den Gasen werden bestimmte Fragen vor-

Fig. 3.



gelegt, auf welche, wenn sie richtig gestellt sind, auch immer die richtige Antwort erfolgt. Die Chemie ist daher kein Zweig der beschreibenden Naturwissenschaft, sondern sie bildet einen Theil der experimentellen Wissenschaft, deren Aufgabe es ist, alle Naturerscheinungen oder Veränderungen, welche fortwährend um uns herum vorgehen, zu erklären.

(3) Die experimentelle Wissenschaft zerfällt selbst wieder in Physik und Chemie. Dieselben sind aber so innig mit einander verbunden, oder richtiger gesagt, die Trennung selbst ist eine mehr oder minder

willkürliche, so dass es unmöglich ist, zu sagen, wo die Eine aufhört und die Andere anfängt. Die Natur ist ein Ganzes und ihre Wissenschaft wird nur deshalb in verschiedene Zweige getheilt, weil es dem Einzelnen unmöglich ist, Alle zu bemeistern, oder alle Naturerscheinungen im Zusammenhange aufzufassen. Wenn es auch demnach nicht möglich ist, bestimmt zu definiren, was physikalisch und was chemisch ist, so ist es dennoch nicht schwierig, durch Beispiele zu erläutern, welcher Art die Erscheinungen sind, mit denen es der Chemiker zu thun hat.

So ist es eine bekannte Thatsache, dass, wenn man zwei oder mehrere verschiedene Körper unter gewissen Bedingungen zusammenbringt, dieselben in einen oder mehrere Körper mit vollständig verschiedenen Eigenschaften verwandelt werden. Ebenso bilden sich unter gewissen Umständen aus einem einzigen, gleichförmigen Körper zwei oder mehrere neue Körper, deren Eigenschaften von denen des ursprünglichen Körpers vollständig abweichen. Solche Veränderungen nennt man chemische Vorgänge; treten zwei oder mehrere Körper zu einem einzigen zusammen, so hat eine chemische Verbindung stattgefunden; wird dagegen ein Körper in zwei oder mehrere neue zerlegt, so wird dies eine chemische Zersetzung genannt. Solche Veränderungen finden bei festen, flüssigen und gasförmigen Körpern statt, aber nur dann, wenn die auf einander wirkenden Substanzen in unmittelbare Berührung kommen. Ferner findet bei chemischen Verbindungen fast immer eine Entwickelung von Wärme und häufig auch von Licht statt; während auf der anderen Seite viele chemische Zersetzungen nur unter dem Einfluss von Wärme, Licht oder Elektricität vor sich gehen. Folgende Versuche mögen zur Erläuterung des eben Gesagten dienen:

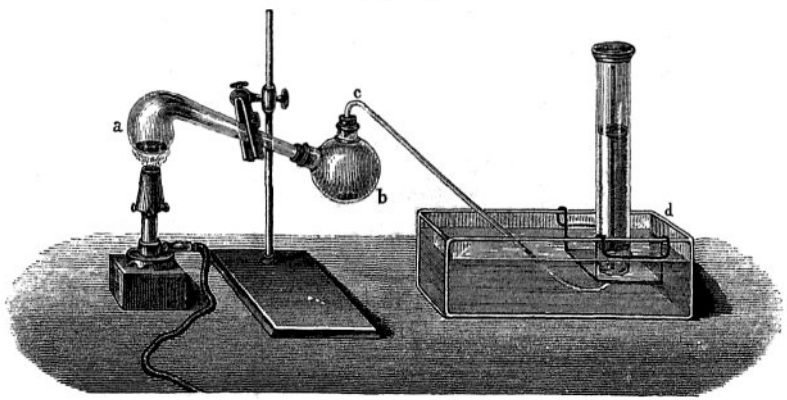
(4) Wenn man sehr feine Kupferfeile und Schwefel innig mischt, so erhält man ein graugrünes Pulver, in welchem das unbewaffnete Auge nichts Ungleichartiges entdecken kann; mit Hülfe eines Mikroskopes lassen sich jedoch die einzelnen, rothen Kupfertheilchen von den Theilchen des Schwefels unterscheiden. Wir haben hier ein mechanisches Gemenge, welches durch mechanische Mittel wieder in seine Bestandtheile zerlegt werden kann; durch einfaches Schlemmen mit Wasser kann der leichtere Schwefel von dem schwereren Kupfer weggewaschen werden.

Wird aber das Gemenge erhitzt, so tritt bald ein Erglühen der Masse ein und nach dem Erkalten hat man einen gleichförmig schwarzen Körper, in welchem auch durch die stärkste Vergrösserung nichts Ungleichartiges zu entdecken ist, und dessen Eigenschaften völlig verschieden von denen des Schwefels und Kupfers sind. Kupfer und Schwefel haben sich zu einer chemischen Verbindung vereinigt, welche Schwefelkupfer oder Kupfersulfid genannt wird. Dieselbe lässt sich nicht durch physikalische Mittel wieder in ihre Be-

standtheile zerlegen; wohl aber gelingt es auf chemischem Wege, daraus wieder Schwefel und Kupfer abzuscheiden.

Der folgende Versuch, der in ähnlicher Weise zuerst von Priestley angestellt worden ist, bildet ein schönes und einfaches Beispiel einer chemischen Zersetzung. In ein kleines Retörtchen (*a*) bringt man 2,16 g rothes Quecksilberoxyd und verbindet es luftdicht mit einer Vorlage (*b*), die mit einer gläsernen Gasleitungsröhre (*c*), deren äusserster, aufwärts gebogener Schenkel bis zum oberen Ende eines graduirten Cylinders reicht, welcher mit Wasser gefüllt ist und mit der Oeffnung abwärts in einer pneumatischen Wanne (*d*) steht. Das Quecksilberoxyd wird nun mit der Gasflamme erhitzt; es färbt sich erst dunkel und zerfällt allmälig in Sauerstoff, welcher sich im Cylinder ansammelt, indem er daraus das Wasser verdrängt und in metallisches Quecksilber, das sich im Halse der Retorte verdichtet und von da in

Fig. 4.

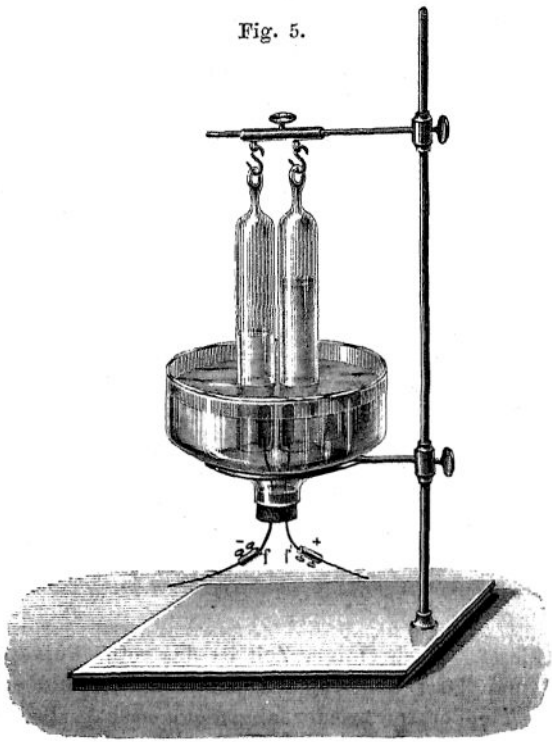


die Vorlage fliesst. Nach einiger Zeit ist das rothe Pulver vollständig verflüchtigt; man lässt den Apparat jetzt erkalten und sobald er die ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hat, beobachtet man das Volum und überzeugt sich dann durch einen glimmenden Holzspan, dass das Gas Sauerstoff ist, welcher natürlich mit der vorher im Apparate enthaltenen Luft gemischt ist. Wenn der Versuch richtig angestellt ist, so erhält man stets dieselbe Menge von Sauerstoff aus 2,16 g des Oxydes und zwar so viel, dass sein Volum bei 0^0 und dem Barometerstande von 760 mm genau 112 ccm beträgt.

Ein anderer lehrreicher Versuch ist die chemische Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, welche von Nicholson und Carlisle im Jahre 1800 entdeckt wurde. Man benutzt zu diesem Zwecke den Apperat Fig. 5 (a. f. S.), der mit Wasser gefüllt ist, zu dem man etwas Schwefelsäure gefügt hat, um es zu einem besseren Leiter der Elektricität zu machen. Sobald man die als Pole dienenden Platin-

platten mit einer vier- bis sechszelligen Bunsen'schen Batterie verbindet, so entwickeln sich kleine Gasblasen an jedem der Pole und sammeln sich in den Röhren an. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass sich an dem mit dem Zinkende der Batterie verbundenen Pole mehr Gas entwickelt, als an dem, der mit der Kohle in Verbindung steht, und lässt man die Zersetzung andauern, so ergiebt sich, dass die erstere Röhre genau zweimal so viel Gas enthält als die andere. Die Natur der so erhaltenen zwei Gase lässt sich leicht erkennen. Das

Fig. 5.



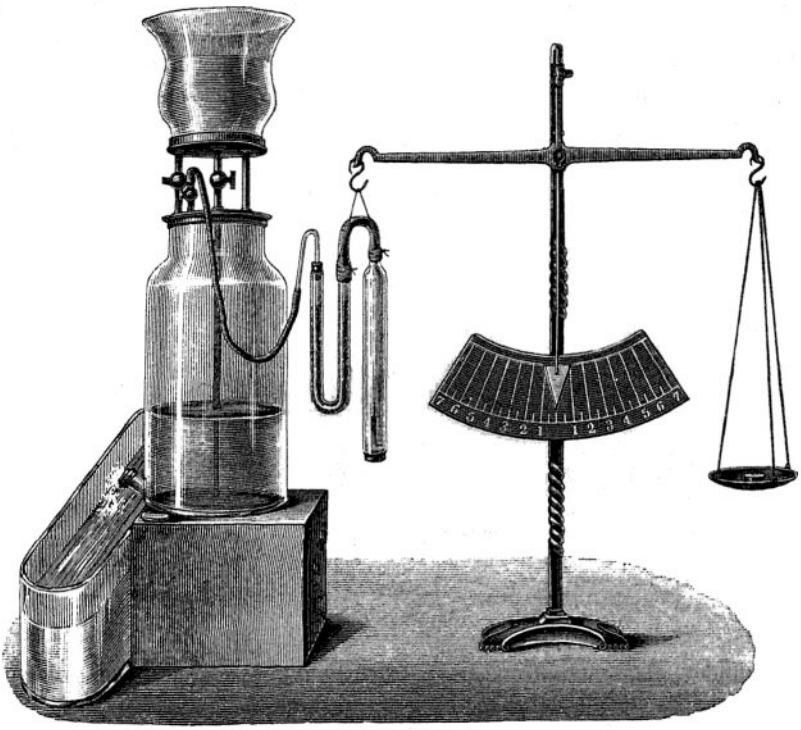
in grösserer Menge erhaltene ist Wasserstoff und entzündet sich, wenn man einen brennenden Körper der Oeffnung nähert; das andere ist Sauerstoff, denn ein glimmender Holzspan entzündet sich augenblicklich darin und brennt mit lebhafter Flamme.

(5) Bei vielen chemischen Vorgängen kommt es vor, dass die Producte alle gasförmig sind, während von den Körpern, welche auf einander wirken, einer oder mehrere flüssig oder starr sind. In einem solchen Falle scheint ein Verlust oder eine Zerstörung von Materie stattzufinden. Diese Zerstörung ist indessen nur eine scheinbare; durch viele und genaue Versuche haben die Chemiker festgestellt, dass die

Materie ebenso unzerstörbar wie unerschaffbar ist und dass, wo eine scheinbare Zerstörung stattfindet, dieselbe nur darauf beruht, dass aus sichtbaren starren oder flüssigen Körpern sich unsichtbare Gase gebildet haben.

Ein einfacher Fall derart ist das Brennen einer Kerze in der Luft; sie verschwindet nach und nach, indem ihre Bestandtheile sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen und in der Form von Kohlendioxyd und Wasserdampf weggehen. Die Bildung dieser zwei Körper

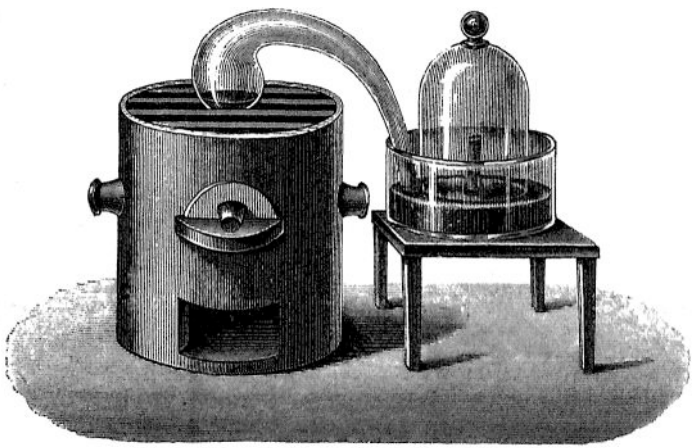
Fig. 6.



nachzuweisen, ist sehr einfach; man hat nur nöthig, die brennende Kerze einige Augenblicke in eine reine, trockene Flasche zu bringen; der gebildete Wasserdampf wird dann in Tröpfchen an der kalten Glaswand verdichtet, während die Trübung, die in klarem Kalkwasser entsteht, wenn man es in die Flasche giesst, zeigt, dass sich Kohlendioxyd gebildet hat. Wasser und Kohlendioxyd entstehen durch Vereinigung der Bestandtheile der Kerze mit dem Sauerstoff der Luft; folglich müssen die Producte mehr wiegen als die verbrannte Kerze. Auch dieses ist sehr leicht zu beweisen; man benutzt dazu den Apparat Fig. 6; derselbe besteht aus einer Glasröhre von etwa 25 cm Höhe und 2,5 cm

Durchmesser, welche am unteren Ende mit einem mehrfach durchlöcherten Kork verschlossen ist und in dessen mittlerer Oeffnung eine kleine Wachskerze befestigt ist. Die obere Oeffnung ist durch eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre mit einer U-Röhre verbunden, die festes Aetznatron enthält. Der so vorgerichtete Apparat wird am Arme der Wage aufgehängt und durch Gegengewichte im Gleichgewicht gehalten. Das andere Ende der U-Röhre wird dann mit dem oberen Hahn eines Gasometers verbunden, der mit Wasser gefüllt ist, welches beim Aufdrehen der unteren Oeffnung ausfliesst und so einen Luftstrom durch den Apparat erzeugt. Die Kerze wird dann entzündet und schnell in den Apparat zurückgebracht. Nachdem die Kerze einige Minuten gebrannt hat, unterbricht man die Verbindung mit dem Gasometer, damit der Apparat frei an der Wage schwingen kann,

Fig. 7.



und findet, dass sein Gewicht beträchtlich zugenommen hat, indem nicht nur der Theil der Kerze, der verbrannt ist, sondern auch der Sauerstoff, der sich während des Verbrennens damit vereinigt hat, in der U-Röhre zurückgehalten wird; das Kohlendioxyd verbindet sich nämlich mit dem Natron zu Natriumcarbonat und das Wasser wird absorbirt.

(6) Eine andere Reihe von Versuchen, welche ebenfalls die Unzerstörbarkeit der Materie beweisen, sind von geschichtlichem Interesse, da durch sie zuerst der Nachweis geführt wurde, dass die atmosphärische Luft kein einfacher Körper ist, sondern aus zwei Gasen, Sauerstoff und Stickstoff, besteht.

Schon vor der Entdeckung des Sauerstoffs zeigte Priestley (1772), dass, wenn man ein Stück Holzkohle in einer abgesperrten Luftmenge entzündet und, nachdem die Verbrennung vorüber ist, die

gebildete fixe Luft durch Kalkwasser absorbirt, ein Fünftel der anfänglichen Luftmenge verschwindet und die zurückbleibende Luft unfähig ist, Verbrennung oder Athmung zu unterhalten. Aber erst im Jahre 1775, nach der Entdeckung des Sauerstoffs, gab er mit Bestimmtheit an, dass dieses Gas einen Bestandtheil der Luft bilde, und fast gleichzeitig wurde Scheele durch unabhängige Versuche zu demselben Schlusse geführt. Den entscheidenden Beweis jedoch verdanken wir Lavoisier[1]). In eine Glasretorte, die mit einem langen, engen Halse versehen war, brachte er 4 Unzen reines Quecksilber und bog dann den Hals so, wie Fig. 7 zeigt, welche eine Copie des Originals ist. Ueber das aufwärtsstehende Ende, das aus dem in dem Troge enthaltenen Quecksilber hervorragte, stülpte er eine Glasglocke, so dass die darin enthaltene Luft von der äusseren abgesperrt, aber mit der in der Retorte in Verbindung war. Das Volum der gesammten Luftmenge, welche der Apparat enthielt, betrug bei 10^0 und einem Barometerstande von 28 Zoll 50 Cubikzoll. Er erhitzte dann das Quecksilber durch einen Ofen bis nahe zu seinem Siedepunkte und erhielt es auf dieser Temperatur während zwölf Tagen. In den ersten paar Stunden fand keine merkbare Veränderung statt, aber dann zeigten sich rothe Flecken und Schuppen, deren Menge allmälig zunahm. Nachdem keine weitere Zunahme bemerklich war, wurde das Feuer entfernt und der Apparat erkalten gelassen. Das Volum der rückständigen Luft betrug nun bei derselben Temperatur und demselben Drucke wie oben nur noch 42 bis 43 Cubikzoll. Der gebildete rothe Körper (*Mercurius praecipitatum per se*, wie die alten Chemiker ihn nannten), wurde dann sorgfältig gesammelt; er wog 45 Gran. Diese 45 Gran wurden in ein Retörtchen gebracht, das mit einem graduirten und mit Wasser gefüllten Glascylinder in Verbindung stand, und durch Erhitzen zersetzt. Es wurden so 41,5 Gran Quecksilber erhalten und zwischen 7 und 8 Cubikzoll eines Gases, das bei näherer Untersuchung sich als reiner Sauerstoff auswies. Es war somit bewiesen, dass genau dieselbe Menge dieses Gases (dem Volum oder Gewicht nach), welches von dem Quecksilber aufgenommen wurde, durch Erhitzen des rothen Oxydes wieder frei wurde. Um den letzteren Versuch in der Vorlesung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 8 (a. f. S.).

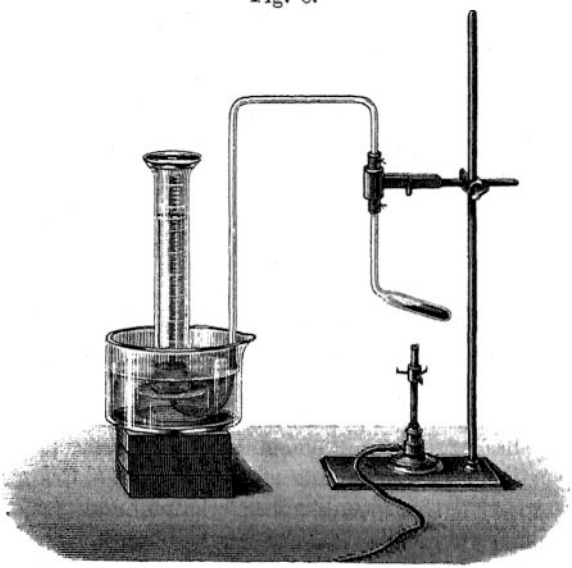
(7) Die Chemie ist indessen nicht bloss auf die Erforschung solcher Vorgänge wie die eben beschriebenen angewiesen; die Aufgabe des Chemikers ist, alle wesentlichen Veränderungen in den Eigenschaften der Materie, in der unorganischen Welt sowohl als in der organischen, zu erforschen und zu erklären. Die Vorgänge, die im lebenden Pflanzen- und Thierkörper vor sich gehen, sind zum grossen Theil chemische, und wenn wir auch jetzt noch nicht im Stande sind, für alle eine Erklärung zu geben, so dürfen wir doch hoffen, dass die rasche

[1]) Traité de Chimie, 1, cap. 3.

Entwickelung der organischen und physiologischen Chemie uns dieses Ziel in nicht zu ferner Zukunft erreichen lassen wird.

Viele der Lebenserscheinungen können wir jetzt schon dem Anfänger in der Wissenschaft durch einfache Experimente verdeutlichen. Woher kommt es, dass der menschliche Körper sowohl, als der aller höher organisirten Thiere, wärmer als ihre Umgebung ist? Zur Beantwortung dieser Frage genügt es, die Luft, die wir aus unseren Lungen ausathmen, etwas näher zu untersuchen. Dieselbe enthält dieselben Bestandtheile, welche beim Verbrennen einer Kerze entstehen, nämlich Wasserdampf, dessen Gegenwart sich dadurch kund giebt, dass, wenn wir einen kalten Gegenstand anhauchen, er sich mit Thau be-

Fig. 8.



schlägt, und Kohlendioxyd, was durch die Trübung, welche entsteht, wenn wir in klares Kalkwasser blasen, angezeigt wird. Der menschliche und thierische Körper enthält, wie die Kerze, Kohlenstoff und Wasserstoff; wenn dieselben sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, so entstehen die obigen Producte, bei deren Bildung immer Wärme frei wird; der einzige Unterschied ist, dass beim Verbrennen der Kerze dieser Vorgang rasch vor sich geht, beim Athmungsprocess dagegen viel gemässigter, wodurch die Entwickelung der Wärme nur allmälig stattfindet.

In der lebenden Pflanze gehen natürlich auch fortwährend chemische Veränderungen vor, und eine der wichtigsten ist ebenfalls, wie bei den Thieren, ein Athmungsprocess, welcher aber in chemischer Beziehung der thierischen Respiration ganz entgegengesetzt ist. Ein einfacher

Versuch genügt auch hier, um den Vorgang zu verdeutlichen. In eine mit frischem Quellwasser gefüllte und durch Wasser abgesperrte Glasglocke bringt man grüne, frische Blätter oder besser noch einige Wasserpflanzen und setzt dann den Apparat dem Sonnenlichte aus. Man sieht dann bald zahlreiche kleine Gasbläschen sich entwickeln und nach einiger Zeit hat sich eine genügende Menge eines Gases gesammelt, das, wie der Versuch mit dem glimmenden Holzspan zeigt, aus Sauerstoff besteht. Die Bildung dieses Gases ist leicht zu erklären; das frische Quellwasser enthält immer Kohlendioxyd in Lösung, welches von der lebenden Pflanze aufgenommen und unter Mitwirkung des Sonnenlichtes derart zerlegt wird, dass der darin enthaltene Sauerstoff wieder ausgegeben, der Kohlenstoff aber in der Pflanze zurückbehalten wird. Wendet man daher, statt des Quellwassers, mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser an, so erhält man grössere Mengen von Sauerstoff.

Das Gebiet des Chemikers ist übrigens nicht beschränkt auf die Untersuchung der organischen und unorganischen Körper, welche sich auf unserem Planeten vorfinden. In Verein mit dem Physiker ist es ihm gelungen, sich die Lichtstrahlen, welche von der Sonne und den fast unendlich weit entfernten Fixsternen aus unser Auge erreichen, so dienstbar zu machen, dass dieselben uns genau berichten, was die chemische Zusammensetzung dieser Himmelskörper ist und welche physikalische Veränderungen darin vor sich gehen.

(8) Aus dem bisher Gesagten ergiebt sich, dass das Ziel des Chemikers ist, alle die Erscheinungen, bei welchen eine wesentliche Aenderung in den Eigenschaften der Körper stattfindet, zu erforschen, den Grund solcher chemischen Vorgänge zu ermitteln und die Gesetze aufzusuchen, nach denen sie erfolgen. Alle Versuche, welche die Chemiker bis jetzt angestellt haben, und zwar mit allen Körpern, deren sie habhaft werden konnten, aber ergeben, dass dieselben in zwei Abtheilungen zerfallen:

1) Einfache Körper oder Elemente, auch unzerlegbare Körper genannt, weil es bis jetzt unmöglich war, aus irgend einem derselben zwei oder mehrere verschiedene Körper abzuscheiden.

2) Zusammengesetzte Körper oder Verbindungen, welche sich in zwei oder mehrere einfache Körper zerlegen lassen.

Während Lavoisier nur 23 Elemente kannte, kennen wir jetzt sicher 69, aus diesen und ihren Verbindungen sind alle uns bekannten Körper zusammengesetzt, sie mögen fest, flüssig oder gasförmig sein, oder irgend einem der drei Naturreiche angehören. Die folgende Tabelle giebt dieselben in alphabetischer Ordnung.

	Atomgewicht		Atomgewicht
Aluminium	27,0	Niob	93,7
Antimon	119,6	Osmium	191,0
Arsen	74,9	Palladium	106,2
Baryum	136,8	Phosphor	30,96
Beryllium	9,0	Platin	194,3
Blei	206,4	Quecksilber	199,8
Bor	10,9	Rhodium	104,1
Brom	79,75	Rubidium	85,2
Cadmium	111,7	Ruthenium	103,6
Cäsium	132,8	Sauerstoff [1])	15,96
Calcium	39,90	Samarium	149,0
Cer	140,0	Scandium	44,0
Chlor	35,37	Schwefel	31,98
Chrom	52,0	Selen	78,9
Didym	142,0	Silber	107,66
Eisen	55,9	Silicium	28,3
Erbium	166,0	Stickstoff	14,01
Fluor	19,0	Strontium	87,3
Gallium	69,8	Tantal	182,0
Germanium	72,3	Tellur	125,0
Gold	196,7	Terbium	150,0
Indium	113,4	Thallium	203,6
Jod	126,53	Thorium	231,5
Iridium	192,3	Titan	48,0
Kalium	39,04	Uran	239,8
Kobalt	58,6	Vanadin	51,2
Kohlenstoff	11,97	Wasserstoff	1
Kupfer	63,3	Wismuth	208,4
Lanthan	138,0	Wolfram	183,6
Lithium	7,01	Ytterbium	473,0
Magnesium	24,3	Yttrium	89,0
Mangan	54,8	Zink	65,1
Molybdän	95,8	Zinn	118,8
Natrium	22,99	Zirkonium	90,4
Nickel	58,6		

Ausser diesen hat man noch folgende mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesen: Decipium, Holmium, Idumium, Norwegium und Yttrium-α.

Gewöhnlich werden die Elemente in zwei Gruppen getheilt, in Metalle und Nichtmetalle. Diese Eintheilung rührt aus Lavoi-

[1]) Neuerdings wird das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht zu 15,96, sondern zu 15,88 angenommen.

sier's Zeit her, als man noch wenige Elemente kannte; jetzt aber ist dieselbe eine rein willkürliche geworden, da es unmöglich ist, eine scharfe Grenzlinie zu ziehen, woher es auch kommt, dass ein oder das andere Element von einem Chemiker als Metall und von einem anderen als Nichtmetall betrachtet wird. Gewöhnlich nimmt man 15 Nichtmetalle und 54 Metalle an.

Die Vertheilung dieser Elemente auf unserem Planeten ist sehr unregelmässig. Einige sind sehr allgemein verbreitet, andere kommen nur an wenigen Orten vor und sind so selten, dass sie bis jetzt nur ungenügend untersucht sind. So findet sich der Sauerstoff in der Luft, dem Meerwasser und der festen Erdkruste in solcher Menge, dass man annehmen kann, er mache zum wenigsten das halbe Gewicht dieser Körper aus, dagegen sind die Verbindungen von Indium und Cäsium, obwohl auch ziemlich verbreitet, bis jetzt nur immer in sehr geringen Mengen gefunden worden, während Erbium nur an gewissen Orten und da nur in geringer Menge vorkommt.

Die noch vielfach gebräuchliche Gruppirung in Nichtmetalle und Metalle ist in Folgendem dargestellt.

(9) Eintheilung der Elemente.

I. Nichtmetalle.

	Zeichen		Zeichen		Zeichen
Wasserstoff	H	Sauerstoff	O	Phosphor	P
Chlor	Cl	Schwefel	S	Arsen	As
Brom	Br	Selen	Se	Bor	B
Jod	J	Tellur	Te		
Fluor	F			Silicium	Si
		Stickstoff	N	Kohlenstoff	C

II. Metalle.

	Zeichen		Zeichen		Zeichen
Kalium	K	Blei	Pb	Aluminium	Al
Natrium	Na	Thallium	Tl	Scandium	Sc
Lithium	Li	Kupfer	Cu	Gallium	Ga
Rubidium	Rb	Silber	Ag	Indium	In
Cäsium	Cs	Quecksilber	Hg	Mangan	Mn
				Eisen	Fe
Calcium	Ca	Yttrium	Y	Kobalt	Co
Strontium	Sr	Lanthan	La	Nickel	Ni
Baryum	Ba	Cer	Ce		
		Didym	Di	Chrom	Cr
Beryllium	Be	Terbium	Tb	Molybdän	Mo
Magnesium	Mg	Erbium	Er	Wolfram	W
Zink	Zn	Ytterbium	Yb	Uran	U
Cadmium	Cd	Samarium	Sa		

	Zeichen		Zeichen		Zeichen
Zinn	Sn	Germanium	Ge	Ruthenium	Ru
Titan	Ti	Wismuth	Bi	Rhodium	Rh
Zirkonium	Zr	Tantal	Ta	Palladium	Pd
Thorium	Th	Niob	Nb	Iridium	Ir
				Osmium	Os
Vanadin	V	Gold	Au		
Antimon	Sb	Platin	Pt		

Von diesen Elementen kommen nur vier constant in der Atmosphäre vor; in dem Meerwasser sind bis jetzt gegen 30 nachgewiesen worden, während alle anderen in der festen Erdkruste unregelmässig zerstreut sind. Die Hauptmasse derselben besteht aus den verschiedenen Arten eruptiver oder granitischer Gesteine, welche aus acht Elementen bestehen, deren Menge, wie die Analysen von Bunsen nachgewiesen haben, in 100 Gewichtstheilen innerhalb der folgenden Grenzen schwankt:

Sauerstoff . .	44,0 bis 48,7	Calcium . . .	6,6 bis 0,9
Silicium . .	22,8 „ 36,2	Magnesium . .	2,7 „ 0,1
Aluminium .	9,9 „ 6,1	Natrium . . .	2,4 „ 2,5
Eisen . . .	9,9 „ 2,4	Kalium	1,7 „ 3,1

Alle anderen Elemente kommen nur in viel kleinerer Menge vor, obgleich in gewissen Fällen sie in verhältnissmässig sehr beträchtlichen Massen auftreten.

(10) Ob ausser den oben bezeichneten Elementen noch andere bis jetzt unbekannte existiren, ist eine Frage, welche mit Sicherheit nicht beantwortet werden kann. Aus verschiedenen Gründen müssen wir annehmen, dass wir bis jetzt nicht alle Elemente, welche auf unserem Planeten vorkommen, kennen; denn bis jetzt sind mit jedem Fortschritte der Wissenschaft neue und bessere Untersuchungsmethoden aufgefunden worden, mit deren Hülfe neue, seltene Elemente entdeckt worden sind. So hat die in die Chemie eingeführte Methode der Spectralanalyse uns mit den fünf Elementen Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium und Gallium bekannt gemacht. Dieselben wurden in Substanzen aufgefunden, welche schon häufig analysirt worden waren, aber erst die neue analytische Methode setzte den Chemiker in den Stand, dieselben als Elemente zu erkennen und von anderen schon bekannten zu unterscheiden. Dieselbe Methode hat uns, wie schon erwähnt, befähigt, die chemische Zusammensetzung der Sonne und der Fixsterne bis zu einem gewissen Grade zu ermitteln, und als Resultat hat sich ergeben, dass in diesen Himmelskörpern viele der auf unserer Erde existirenden Elemente ebenfalls in grösseren Mengen vorkommen. Vorher war unsere Kenntniss von der Zusammensetzung der Himmelskörper auf die Untersuchung der Meteorsteine beschränkt. Diese Körper, welche fortwährend aus dem

Himmelsraum auf unsere Erde fallen, enthalten nur bekannte Elemente und bestehen aus Eisen, Nickel, Sauerstoff, Calcium, Silicium, Kohlenstoff und anderen irdischen Elementen.

Eine andere Frage ist, sind diese Elemente wirklich einfache, d. h. unzerlegbare Körper? Soweit unsere chemische Kenntniss bis jetzt vorangeschritten ist, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass mit Hülfe verbesserter analytischer Methoden wir später einmal dazu gelangen werden, aus einzelnen Elementen einfachere Körper abzuscheiden, und dieses um so mehr, als wir verschiedene Beispiele haben, dass Stoffe, die bis noch vor Kurzem für Elemente gehalten wurden, sich bei genauerer Untersuchung als zusammengesetzte Körper zu erkennen gaben.

(11) Eine sehr merkwürdige Erscheinung ist, dass ein und dasselbe Element in zwei oder drei verschiedenen Zuständen auftreten kann. Das beste Beispiel der Art ist der Kohlenstoff, welcher in der Form von Diamant, Graphit und Kohle auftritt, welche in ihren physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Farbe, specifisches Gewicht, die grösste Verschiedenheit zeigen, aber sich in ihren chemischen Beziehungen als vollständig identisch erweisen, indem sie, in Sauerstoff verbrannt, reines Kohlendioxyd geben. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Allotropie (ἄλλος, andere, τρόπος, Art oder Weise) und sagt, der Kohlenstoff existirt in drei allotropen Zuständen.

(12) Eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie ist, die Gewichtsverhältnisse zu ermitteln, in welchen die Elemente sich mit einander verbinden, oder in einer bestimmten Verbindung enthalten sind. Die Wage ist daher das bedeutendste Hülfsmittel für die chemische Forschung; in Fig. 9 (a. f. S.) ist eine Form derselben dargestellt. Der durchbrochene, leichte, aber dabei möglichst steife Wagbalken ist von Messing, und in der Mitte am oberen Ende des aufrecht stehenden Messingpfeilers so aufgehängt, dass, wenn die Wage nicht belastet ist, der Arm genau in horizontaler Stellung ruht. An jedem Ende des Armes hängt eine Wagschale; auf die eine bringt man den zu wägenden Körper und auf die andere die Gewichte. Wenn jede der Schalen genau gleich belastet ist, muss der Arm die horizontale Stellung beibehalten; sowie aber ein auch geringes Mehrgewicht in der einen Schale ist, so sinkt der Arm nach dieser Seite. Die chemische Wage ist folglich ein gleicharmiger Hebel, und es ist klar, dass das Gewicht der Substanz, auf die Gewichtseinheit bezogen, gleich ist der Summe der Gewichte, welche nöthig sind, um die Wage ins Gleichgewicht zu bringen. Eine gute chemische Wage muss nicht nur einen hohen Grad von Genauigkeit, sondern auch von Empfindlichkeit besitzen und dies wird erreicht, indem man die Reibung, welche an den verschiedenen Theilen stattfindet, auf das geringste Maass reducirt. Der Wagbalken ist in der Mitte mit einer Messerschneide oder einem scharfen,

dreikantigen Prisma von Stahl oder Achat versehen und diese ruht auf einer ebenen, horizontalen Achatplatte. Die Schalen sind am Ende des Balkens in ähnlicher Weise aufgehängt, Fig. 10. Von be-

Fig. 9.

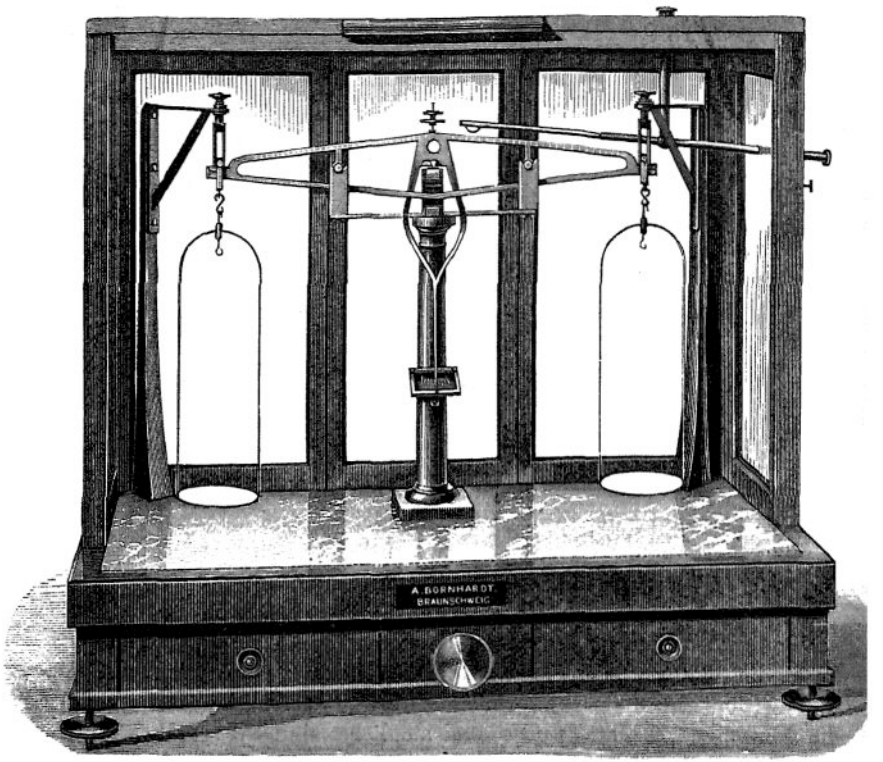
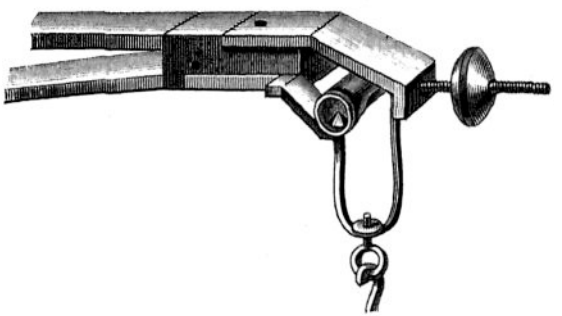


Fig. 10.



sonderer Wichtigkeit ist die Lage des Schwerpunktes des Wagbalkens. Derselbe darf nicht mit der Aufhängungsaxe zusammenfallen; denn sonst würde der Balken in jeder Stellung in Ruhe verbleiben; liegt derselbe aber unter der Aufhängungsaxe, so befindet sich die Wage in einem unbeständigen Gleichgewichte, und wenn die eine Schale stärker belastet wird, als die andere, so muss die Wage umschlagen. Hieraus folgt, dass der Auf-

hängungspunkt etwas über dem Schwerpunkte des Balkens liegen muss. Nur in diesem Falle wird der Balken nach einer Schwingung wieder eine horizontale Lage einnehmen, da die Wage jetzt ein Pendel darstellt, indem man annehmen kann, dass das Gesammtgewicht des Balkens und der Schalen jetzt im Schwerpunkte concentrirt sei. Daraus ergiebt sich zugleich, dass die Wage um so empfindlicher ist, d. h. durch ein um so kleineres Gewicht bewegt wird, je kleiner die Entfernung des Schwerpunktes von der Aufhängungsaxe ist; denn je kürzer ein Pendel ist, um so leichter und rascher schwingt es.

Eigenschaften der Gase.

(13) Das Studium der Materie in ihren verschiedenen Formen, als feste, flüssige und gasförmige, hat zu den wichtigsten theoretischen Resultaten geführt; insbesondere ist das Studium der Gase werthvoll zur Aufstellung von Molecularformeln chemischer Verbindungen geworden.

Beziehungen zwischen Volumen und Druck. Boyle's Gesetz.

Als hervorragendste Eigenschaft der Materie im Gaszustande ist die unendliche Ausdehnungsfähigkeit derselben anzusehen. Ist eine beliebig kleine Menge eines Gases in einem luftleeren Raume von unbegrenzter Grösse eingeschlossen, so vertheilt sich das Gas vollkommen gleichmässig in diesem Raume. Die Beziehungen zwischen Volumen und Druck, bei constant bleibender Temperatur, sind durch das bekannte Boyle'sche oder nach Mariotte benannte Gesetz (1662) ausgedrückt, nämlich, dass das Gasvolumen sich umgekehrt wie der Druck ändert, oder, mit anderen Worten, der Druck eines Gases ist seiner Dichtigkeit porportional. Der Gesammtdruck, den verschiedene Theile eines Gases ausüben, ist genau gleich der Summe der Partialdrucke. Dieses Gesetz ist später von Dalton dahin erweitert worden, dass, wenn man zwei oder mehrere Gase, welche nicht chemisch auf einander einwirken, mit einander mischt, der Gesammtdruck ebenfalls gleich ist der Summe der Partialdrucke derselben. Es wird weiter unten ausgeführt werden, dass kein Gas dem Boyle'schen Gesetz absolut folgt; die, welche früher permanente Gase genannt werden, folgen ihm jedoch innerhalb gewisser Druckgrenzen annähernd; die leichter condensirbaren Gase um so mehr, je höher die Temperatur ist.

Beziehungen zwischen Volumen und Temperatur. Dalton's Gesetz.

(14) Ein weiteres numerisches Gesetz, welches den gasförmigen Zustand der Materie charakterisirt, ist als das Gesetz von Dalton

bekannt, oder als Gesetz von Charles oder Gay-Lussac bezeichnet. Dasselbe sagt aus, dass die Gase, welche sich durch Wärme viel stärker ausdehnen, als flüssige und feste Körper, sich innerhalb derselben Temperaturgrenzen vollständig gleichförmig ausdehnen. Wenn ein Gas von 0 bis 100° erhitzt wird, so dehnt sich ein Raumtheil desselben zu 1,3665 Raumtheilen aus, oder der Ausdehnungscoëfficient für einen Grad ist 0,003665 oder $^1/_{273}$, und zwar nicht bloss für eine Temperatur zwischen 0 und 100°, sondern auch für andere Temperaturen. Bei Erniedrigung der Temperatur wird das Volumen des Gases in demselben Verhältnisse verkleinert. Wird andererseits das Volumen eines Gases constant gehalten und die Temperatur erhöht, so nimmt der Druck des Gases in demselben Verhältnisse zu, so dass eine Gasmasse, welche bei 0° einen Druck 1 hat, bei 100° einen solchen von 1,3665 besitzt. In dem Verhalten gegen Druck und Wärme unterscheiden sich die gasförmigen Körper wesentlich von den flüssigen und festen, da alle Gase sich gleich verhalten, während der Einfluss auf feste und flüssige Substanzen von der Natur derselben abhängig ist. Die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac zeigen demnach, dass die Materie im gasförmigen Zustande viel einfacher constituirt ist, als im flüssigen oder starren Zustande, und verschiedene andere Thatsachen führen zu demselben Schluss.

Kinetische Theorie der Gase.

(15) Die Lehre, dass die Wärme lediglich eine Art Bewegung ist, wird heute allgemein angenommen, so dass ein heisser Körper so betrachtet werden kann, als besässe er einen Vorrath an Energie, von welcher ein gewisser Theil jedenfalls zur Verrichtung einer actuellen Arbeit verwendet werden kann. Die Bewegungsenergie heisst kinetische (von κινέω, ich bewege) und diese Energie kann einem anderen Körper mitgetheilt werden. Die andere Energieform, welche von der Lage in Bezug auf andere Körper abhängt und nicht von materiellen Bedingungen, heisst potentielle Energie. Es ist bewiesen, dass in einem heissen Körper ein sehr beträchtlicher Theil der Energie durch die Bewegung der Theilchen desselben entsteht. In Bewegung ist indess die Masse nicht als Ganzes, sondern die Molekeln. Diese Molekeln können aus einer Ansammlung oder einem System von kleineren Theilchen oder Atomen bestehen, welche als Ganzes an dieser allgemeinen Bewegung der Molekeln Theil nehmen. Der Gegenstand der Bewegung kleinster materieller Theilchen hat schon die Aufmerksamkeit der Alten auf sich gezogen und Lucretius war der Ansicht, dass die verschiedenen Eigenschaften der Materie abhängig von einer Bewegung seien. Daniel Bernoulli war der Erste, welcher die Vermuthung hegte, dass der Luftdruck davon herrühre, dass die Lufttheilchen fortwährend an die Wände des Gefässes

anprallen, und zwar so rasch, dass die Wirkung dieser auf einander folgenden Stösse von einem gleichmässigen Drucke nicht zu unterscheiden sind.

Die Theorie wurde später von anderen Physikern weiter entwickelt, und 1848 zeigte Joule[1]), dass der Druck, welchen ein Gas ausübt, nur auf diese Weise erklärt werden kann, und er berechnete die Schnelligkeit der Molekeln verschiedener Gase, welche sie haben müssen, um den beobachteten Druck hervorzubringen.

Diese dynamische oder kinetische Theorie der Gase wurde zuerst von Clausius vollständig entwickelt und durchgeführt und seitdem von Maxwell, Boltzmann und anderen Physikern weiter ausgebildet. Dieselben haben gezeigt, dass diese Theorie die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro, welche weiter unten besprochen werden sollen, in einfachster Weise erklären.

Viele Erscheinungen, die an Gasen sowie an Flüssigkeiten beobachtet werden, namentlich die Erscheinung der Diffusion, beweisen, dass die grosse Anzahl kleinster Theilchen oder Molekeln, aus welchen die Formen der Materie bestehen, sich im beständigen Lagenwechsel befinden oder hin und her bewegen, und je heisser der Körper ist, desto grösser ist die Geschwindigkeit dieser Bewegung. Gemäss der kinetischen Theorie nimmt man an, dass die Molekeln sich mit grosser Geschwindigkeit gegen einander bewegen, die Richtung dieser Bewegung geradlinig und die Geschwindigkeit gleichförmig ist, vorausgesetzt, dass die Einwirkung äusserer Kräfte ausgeschlossen ist. Die Molekeln kommen demnach häufig mit einander in Berührung, oder, wie Maxwell sich ausdrückt, es kommen Zusammenstösse zwischen Molekeln vor. Bei diesen Zusammenstössen findet, auch wenn die Molekeln die Oberfläche des Gefässes treffen, kein Energieverlust statt, vorausgesetzt, dass überall dieselbe Temperatur herrscht, so dass überall die Gesammtenergie des eingeschlossenen Systems unverändert bleibt.

(16) Nach dieser Annahme, dass die Molekeln Gewicht besitzen und sich bewegen, lassen sich unter Berücksichtigung der Sätze der Massenbewegung die Gesetze der Gase ableiten. Der Druck eines Gases ist also auf Stösse seiner Molekeln gegen die Wände des Gefässes, welches dasselbe einschliesst, zurückzuführen, wenn daher die doppelte Molekelmenge einen gegebenen Raum ausfüllt, so wird durch die Compression des Gases auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens, die Häufigkeit der Stösse und in Folge dessen auch der resultirende Druck verdoppelt. Der Druck eines Gases ist demnach dem Volumen umgekehrt proportional (Boyle's Gesetz). Die Temperatur wird durch die kinetische Energie der Molekel gemessen, welche dem Producte der halben Masse mit dem Quadrat ihrer Geschwindigkeit gleich ist,

[1]) Brit. Assoc. Rep. 1848, 2, 21.

$= {}^1/_2\, mv^2$. Erhöhung der Temperatur bedeutet demnach Vergrösserung der Geschwindigkeit der Molekel; bleibt das Volumen constant und seine Temperatur wird erhöht, so wird sowohl die Kraft des Stosses einer jeden Molekel gegen die Gefässwand, als auch die Anzahl der Stösse pro Secunde zunehmen. Der Druck wächst mit dem Quadrate der Geschwindigkeit, oder mit anderen Worten, direct proportional mit der Erhöhung der Temperatur (Dalton's Gesetz).

Die Temperatur, bei welcher die Geschwindigkeit der Molekeln und daher auch die kinetische Energie gleich Null wird, heisst der absolute Nullpunkt und ist derselbe auf — 237° C. berechnet worden; die Temperaturen, welche von diesem Punkte gerechnet werden, werden absolute Temperaturen genannt. Wenn zwei Gase unter ein und demselben Druck stehen, so muss die gesammte kinetische Energie der Molekeln in gleichen Volumen gleich sein; sind ihre Temperaturen auch gleich, so ist die kinetische Energie jeder Molekel die gleiche, und daraus folgt, dass die Anzahl von Molekeln in gleichen Volumen zweier Gase dieselbe sein muss. Angenommen, dass die Temperatur eines Gases die kinetische Energie seiner Molekeln darstellt, so folgt, dass gleiche Volumen aller Gase unter denselben Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck, die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten. Dies ist das den Chemikern unter dem Namen Avogadro's Hypothese bekannte Theorem, welches durch Untersuchungen auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie als Gesetz Geltung erhielt.

(17) Die Geschwindigkeiten der Molekeln können für eine gegebene Temperatur berechnet werden, wenn wir die Dichtigkeit und den Druck des Gases bei dieser Temperatur kennen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, ist ihre Grösse sehr bedeutend und dies erklärt die grosse Geschwindigkeit, mit welcher sich Störungen, als starke Wellen oder Explosionen, durch Gase verbreiten:

Wasserstoff	1843 m
Ammoniak	628 „
Sauerstoff	461 „
Kohlendioxyd	392 „
Chlor	310 „
Jodwasserstoffsäure	230 „

Diese Zahlen stellen die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln in Metern pro Secunde dar, unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit nicht absolut gleichförmig ist, sondern um einen durchschnittlichen Werth schwankt; im Wasserstoff beispielsweise bewegen sich manche Molekeln bei 0° C. und 760 mm Druck viel langsamer, als 1843 m pro Secunde, wohingegen andere sich viel schneller bewegen.

Ausser der Energie, welche die Molekeln als Ganzes besitzen, haben auch die Atome, aus welchen die ersteren bestehen und welche im Stande sind, sich gegen einander zu bewegen, auch einen gewissen

Grad an kinetischer Energie. Wenn daher ein Gas erhitzt wird, so nehmen beide Arten von Energie zu, oder mit anderen Worten, die Bewegung der Atome innerhalb der Molekeln hat zugenommen, gleichzeitig mit der Geschwindigkeit der Molekeln selbst. Clerk, Maxwell und Andere haben berechnet, dass die wirkliche Anzahl von Molekeln, welche wir in einem Cubikcentimeter eines Gases, bei normaler Temperatur und normalem Druck, annehmen können, nicht weniger ist als 21 Trillionen (d. h. 21×10^{18}); das Gewicht einer einzelnen Wasserstoffmolekel ist daher etwa 0,000 000 000 000 000 000 04 mg, oder $0{,}04 \times 10^{-18}$ mg.

Diffusion der Gase.

(18) Die Thatsache, dass Gase von sehr verschiedenem specifischen Gewichte, welche nicht chemisch auf einander wirken, sich vollständig gleichförmig mischen, ist schon lange bekannt. Priestley bewies dies zuerst durch Versuche; er glaubte aber, dass, wenn man sie nicht sehr sorgfältig mischte, das schwere Gas unter dem leichteren sich ansammele und nicht in dasselbe aufstiege. Dalton[1]) untersuchte 1803 diesen Gegenstand und fand, dass, wenn man ein leichtes Gas über ein schweres bringt, dasselbe nicht darauf, wie Oel auf Wasser schwimmt, sondern dass die kleinsten Theilchen beider Gase ziemlich rasch in einander diffundiren, bis eine vollständig gleichförmige Mischung stattgefunden hat. Diese Thatsache betrachtete er als eine Bestätigung seiner Ansicht, dass die kleinsten Theilchen aller Gase sich gegenseitig abstossen und streben, den Raum so gleichförmig auszufüllen, wie einen luftleeren Raum. Dies ist jedoch nicht richtig; denn ein Gas füllt einen leeren Raum viel rascher aus, als es sich mit einem anderen Gase mischt.

Für seine Versuche benutzte Dalton einen Apparat, welcher, wie es bei ihm gebräuchlich war, eine sehr primitive Einrichtung hatte und aus zwei Glasfläschchen bestand, welche mit einer Glasröhre durch Korke verbunden waren. Er beschreibt die Ausführung seiner Versuche mit den folgenden Worten: „Die Röhre, welche gewöhnlich benutzt wurde, war 10 Zoll lang und hatte ein Kaliber von $1/20$ Zoll; in einigen Fällen wurde eine Röhre benutzt, welche 30 Zoll lang war und ein Kaliber von $1/3$ Zoll hatte. Die Phiolen enthielten die Gase, welche der Gegenstand des Versuches waren, und die Röhre bildete die Verbindung. In allen Fällen war das schwerere Gas in der unteren Phiole, und beide wurden aufrecht gestellt und während der Dauer des Versuches in Ruhe gelassen, so dass es klar ist, dass die Gase gegen jede Erschütterung genügend geschützt waren; denn eine fast capillare und 10 Zoll lange Röhre kann nicht dazu behülflich sein,

[1]) Manchester Memoirs, 1805, p. 259.

eine Vermischung herbeizuführen durch die momentane Bewegung, welche beim Anfange eines jeden Versuches statthatte."

Die Gase, welche Dalton untersuchte, waren Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffmonoxyd und Kohlendioxyd. Nachdem zwei derselben längere Zeit auf einander eingewirkt hatten, wurde das Gasgemisch in den Fläschchen analysirt, und jedesmal stellte sich heraus, dass ein Theil des schwereren einen Theil des leichteren im oberen Fläschchen ersetzt hatte.

Priestley beobachtete auch, dass Gase durch feine Poren dringen können und fand, dass unglasirte Thonretorten, welche so dicht waren, dass beim Hineinblasen keine Luft entwich, Wasserdampf durchdringen liessen, während immer Luft eindrang, selbst wenn das darin enthaltene Gas eine stärkere Spannung hatte als die Atmosphäre[1]).

Die Thatsache wurde auch von Dalton erklärt; er zeigte, dass die Erscheinung genau dieselbe war, welche bei seinen Versuchen statthatte; nur waren bei Priestley's Experimenten statt der einen engen Röhre viele noch engere vorhanden, nämlich die zahlreichen Poren des Thones, welche weit genug sind, um Gasen den Durchgang langsam zu gestatten.

Im Jahre 1823 machte Döbereiner die merkwürdige Beobachtung, dass Wasserstoff, den er über Wasser in einer Glasflasche auffing, welche einen Sprung hatte, hierdurch so schnell entwich, dass das Wasser im Halse der Flasche drei Zoll in die Höhe stieg[2]). Als er dann die Flasche mit Luft füllte, entwich dieselbe nicht; das Wasser drang nicht ein, und dies fand auch nicht statt, als er über die mit Wasserstoff gefüllte Flasche eine Glasglocke stülpte, welche ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt war. Diese eigenthümliche Erscheinung wurde erst 1832 von Thomas Graham erklärt[3]). Er fand, dass, während Wasserstoff durch den Sprung entwich, Luft dafür eindrang, indem ein Gas um so schneller in ein anderes diffundirt, je leichter es ist.

Anstatt zersprungene Glasgefässe zu benutzen, nahm Graham mit einer Scala versehene Glasröhren von 15 bis 35 cm Länge und einem Durchmesser von 1,25 cm, deren eines Ende mit einer dünnen Gypsplatte verschlossen war, füllte dann die Röhre mit dem Gase, so dass die Gypsplatte nicht benetzt wurde, und brachte das offene Ende unter Wasser und beobachtete dann, wie hoch das Wasser in einer bestimmten Zeit in der Röhre stieg oder herabgedrückt wurde und bestimmte die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Gases.

Als Resultat seiner Versuche fand er, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten sich umgekehrt verhalten, wie die

---

[1]) Observations on different kinds of Air, 2, 414. — [2]) Ann. Chim. Phys. **24**, 332. — [3]) Edinburgh, Phil. Trans. 12, 228 und Pogg. Ann. **28**, 381.

Quadratwurzeln der specifischen Gewichte. Folglich diffundirt Wasserstoff, welcher beinahe 16 mal leichter als Sauerstoff ist, 4 mal schneller als der letztere.

Die folgende Tabelle enthält die so gefundenen Resultate, verglichen mit denen, welche die obige Theorie verlangt.

Diffusion der Gase.

	Spec. Gew.	Quadratwurzel des spec. Gew.	$\frac{1}{\sqrt{\text{Spec. Gew.}}}$	Beobachtete Geschwindigkeit, Luft = 1
Wasserstoff	0,06926	0,2632	3,7794	3,83
Sumpfgas	0,559	0,7476	1,3375	1,344
Wasserdampf	0,6235	0,7896	1,2664	—
Kohlenoxyd	0,9678	0,9837	1,0165	1,0149
Stickstoff	0,9713	0,9856	1,0147	1,0143
Aethylen	0,978	0,9889	1,0112	1,0191
Stickoxyd	1,039	1,0196	0,9808	—
Sauerstoff	1,1056	1,0515	0,9510	0,9487
Schwefelwasserstoff . .	1,1912	1,0914	0,9162	0,95
Stickoxydul	1,527	1,2357	0,8092	0,812
Kohlensäure	1,52901	1,2365	0,8087	8,12
Schweflige Säure . . .	2,247	1,4991	0,6671	0,68

Die beobachteten Diffusionsgeschwindigkeiten stimmen, wie man sieht, ganz gut mit den nach der Theorie berechneten überein. Dies findet aber nur dann statt, wenn die poröse Platte sehr dünn ist. Wendet man eine dickere an, so haben die Gase durch eine Anzahl langer Haarröhrchen zu gehen und die dabei stattfindende Reibung verzögert die Bewegung ziemlich stark. Der Durchgang von Gasen durch Haarröhrchen, welche Transpiration genannt wird, erfolgt nach ganz anderen Gesetzen als die der Diffusion; bei der letzteren findet eine Bewegung der Molekeln statt, bei der ersteren aber eine von Massen. Je feiner die Poren eines Körpers sind, desto vollständiger findet eine wahre Diffusion statt, und eine dünne Platte von 0,5 mm Dicke künstlichen Graphits der anscheinend undurchdringlich für Gase ist, eignet sich am allerbesten, um Diffusionserscheinungen zu studiren. Graham erhielt unter einem Druck von 100 mm Quecksilber die folgenden Resultate:

	Zeit der Diffusion	Quadratwurzel des specif. Gewichtes, Sauerstoff = 1
Wasserstoff	0,2472	0,2502
Sauerstoff	1	1
Kohlendioxyd	1,1886	1,1760

Als er dann die Gase durch dieselbe Platte in einen luftleeren Raum einströmen liess, fand er:

	Zeit	Quadratwurzel des specif. Gewichtes
Wasserstoff	0,2505	0,2502
Luft	0,9501	0,9507
Sauerstoff	1	1
Kohlendioxyd	1,1860	1,1760

Eine solche dünne Graphitplatte lässt Wasserstoff gerade so schnell durch, als dieser in der Luft diffundirt, sie bildet daher ein Sieb, welches nur Molecülen den Durchgang gestattet.

Der folgende Versuch eignet sich sehr schön, um die Diffusionserscheinungen zu zeigen. An das eine Ende einer etwa 1 m langen Glasröhre von 1 cm Durchmesser, an welche eine Kugel angeblasen ist und deren kürzerer gebogener Schenkel in eine Spitze ausläuft, befestigt man mit einem Kautschukstopfen eine runde, poröse Thonzelle, wie man sie für galvanische Batterien benutzt, und füllt die Kugel mit gefärbtem Wasser. Hält man nun eine mit Wasserstoff gefüllte Glasglocke über die Zelle, so strömt derselbe durch die Poren viel rascher ein, als die Luft ausströmen kann, und zwar im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln von 1 und 14,47 oder für je 3,8 Volumen Wasserstoff, welche eintreten, tritt nur ein Volumen Luft aus; hierdurch vermehrt sich der Druck im Inneren des Apparates so, dass das Wasser aus dem kurzen Schenkel in Form eines Springbrunnens ausgetrieben wird (Fig. 11 a. f. S.).

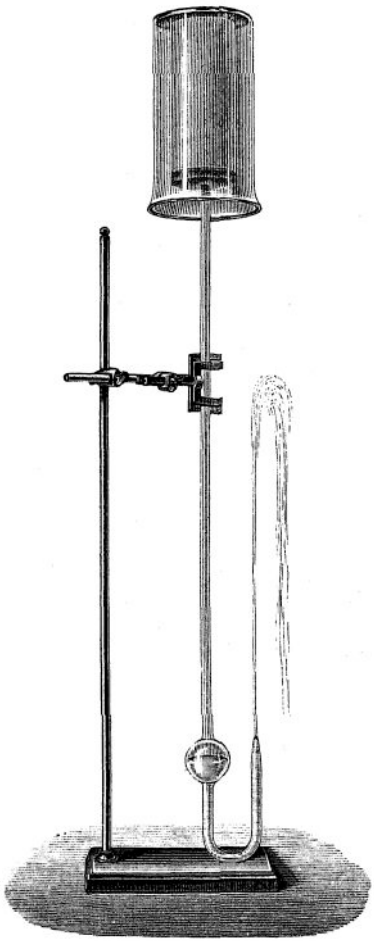
Die Trennung zweier Gase durch Diffusion wird Atmolyse (ἀτμός, Luft und λύω, lösen) genannt. Man kann dieselbe zur Anschauung bringen, indem man einen langsamen Strom von Knallgas, wie solches bei der Elektrolyse von Wasser erhalten wird, und welches ein Gemisch von zwei Raumtheilen Wasserstoff und einem Raumtheil Sauerstoff bildet, durch den langen Stiel einer holländischen Thonpfeife strömen lässt und das Gas über Wasser auffängt. Dasselbe ist nun nicht mehr entzündlich, sondern ein glimmender Holzspan entzündet sich darin, indem der leichtere Wasserstoff durch die Poren entwichen ist, aber nicht der schwerere Sauerstoff.

Ein anderer Versuch zur Erläuterung der Diffusionserscheinungen ist deshalb interessant, weil der Vorschlag gemacht worden ist, den

[1]) Phil. Trans. 1863, p. 392.

dazu dienenden Apparat zu benutzen, um das Auftreten von schlagenden Wettern in Kohlengruben anzuzeigen. Grubengas ist nämlich 1,81 mal leichter als Luft und diffundirt daher schneller als diese, in dem Verhältnisse von 134 : 100. Wenn man daher über die Kugelröhre, welche oben mit einer dünnen Gyps- oder Graphitplatte verschlossen ist, ein mit Grubengas gefülltes Becherglas stülpt, *A*, Fig. 12 (a. f. S.), so dringt dieses Gas schneller ein, als die Luft austreten kann, und der Druck im Innern vergrössert sich und bringt eine, in einer mit dem Gefässe verbundenen Röhre enthaltene Quecksilbersäule zum Steigen und stellt so Verbindung zwischen den beiden Polen einer galvanischen Zelle her, wodurch die elektrische Schelle *B* in Bewegung gesetzt wird. Anstatt Grubengas kann man natürlich auch Wasserstoff oder Leuchtgas anwenden. Der andere Theil des Apparates (*C*) dient dazu, um in ähnlicher Weise die Diffusion eines schweren Gases, wie Kohlendioxyd, zu zeigen.

Fig. 11.



(19) Effusion. Mit diesem Namen bezeichnet Graham den Durchgang von Gasen durch eine sehr feine Oeffnung einer Metallplatte unter Druck. Bei einer Oeffnung von 0,084 mm folgen die Gase sehr annähernd dem Gesetze der Diffusion und Bunsen hat deshalb diese Thatsache benutzt, um das specifische Gewicht kleiner Gasmengen zu ermitteln[1]).

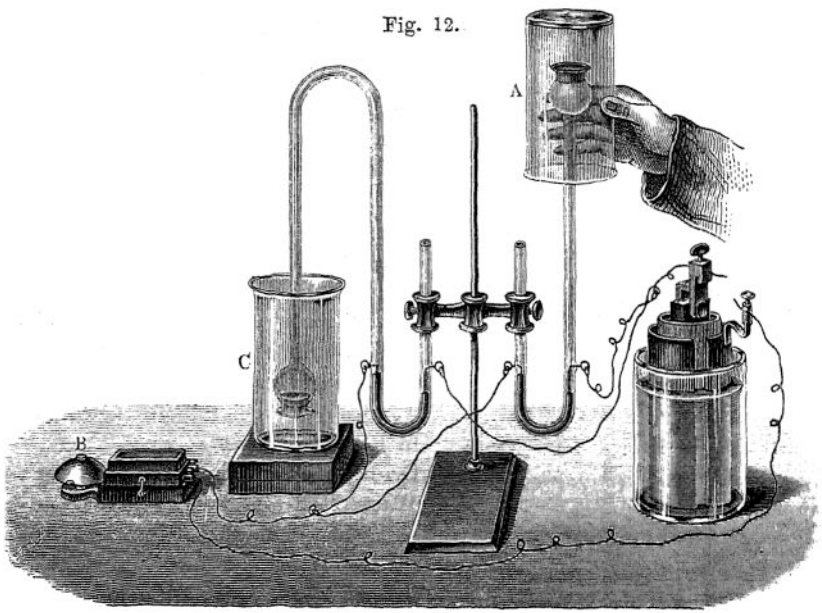
Abweichungen von den Gesetzen von Boyle und Dalton.

(20) Die oben erörterten Gesetze sind nur annähernd genau, da spätere Versuche ergeben haben, dass kein Gas unter allen Bedingungen

[1]) Gasometrische Methoden, S. 21.

bezüglich Temperatur und Druck absolut folgt, obwohl unter mässiger Variation dieser Bedingungen die Abweichungen geringe sind. Das Gas, welches unter allen Bedingungen den Gesetzen folgen wird, ist als vollkommenes Gas zu bezeichnen, und diese Benennung wird auch

Fig. 12.



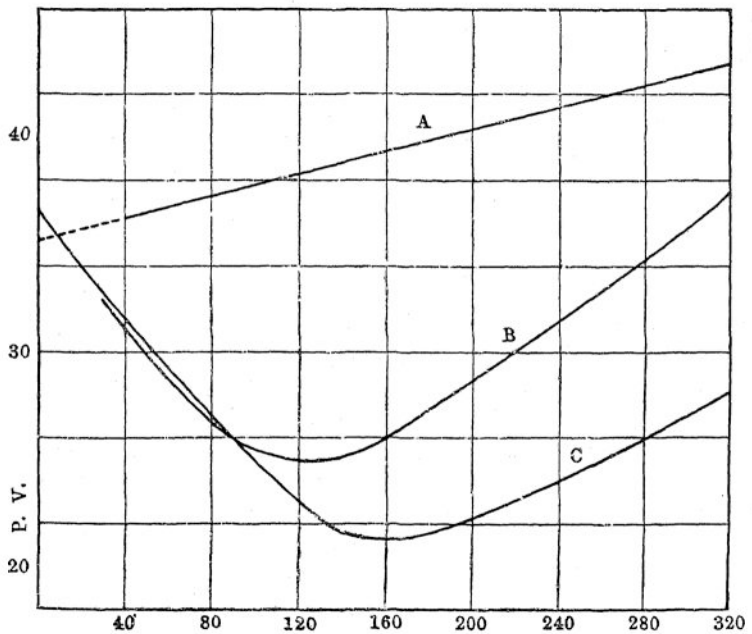
vielfach denjenigen Gasen beigelegt, welche sich diesem Zustande nähern. Die Wirkung grösserer Pressionen auf einige Gase geht aus nachfolgender Tabelle hervor, welche die von Natterer erzielten Resultate angiebt.

Tabelle der Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze.

Druck in Atmosphären	Zahl der Gasvolumen, welche zur Volumeinheit comprimirt werden.				
	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Luft	Stickstoffoxyd
1	1	1	1	1	1
50	50	50	50	50	50
100	98	100	99	100	100
500	396	439	381	396	412
1000	623	595	515	527	544
1500	776	—	590	607	617
2000	899	—	641	661	669
3600	1040	—	710	800	—

Die gedachten Abweichungen sind auf zwei Factoren zurückzuführen. In erster Linie steht, bei Zunahme der Gasdichte, das von den Molekeln selbst vollständig erfüllte Volumen, von welchem wir annehmen müssen, dass es durch Druck nicht verändert wird, in einem grösseren Verhältnisse zu dem Abstand zwischen den Molekeln. Dieses Verhältniss kann durch Druck verkleinert werden, und folglich verringert sich das Volumen weniger schnell, als wenn die Gasdichte geringer ist. Zweitens cohäriren die Molekeln, wenn sie sich einander stärker genähert haben und das Volumen verringert sich rascher als

Fig. 13.



P in Atmosphären. *A* = Wasserstoff. *B* = Aethylen. *C* = Kohlendioxyd.

der Druck wächst. Der Effect wird im Allgemeinen durch beide Factoren hervorgerufen; so nimmt das Volumen von Kohlendioxyd bei 100° viel rascher ab, als nach dem Boyle'schen Gesetze zu erwarten wäre, bis ein Druck von 100 Atmosphären erreicht ist, alsdann verringert es sich langsamer. Das Verhalten einiger Gase geht aus der Abbildung Fig. 13 hervor.

Continuität (Stetigkeit) des flüssigen und festen Zustandes.

(21) Erhitzt man Wasser oder einen anderen flüssigen Körper in einem verschlossenen Gefässe, so nimmt, wenn ein Ueberschuss vor-

handen ist, die Spannkraft des Dampfes mit der Temperatur sehr rasch zu und folglich vergrössert sich die Dichte des Dampfes ebenfalls sehr rasch. Während unter diesen Umständen das Gewicht eines Raumtheiles Wasserdampf bei 100^0 $^1/_{1700}$ des Gewichtes eines Raumtheiles Wasser bei 4^0 ist, beträgt es bei 231^0 $^1/_{82}$ dieses Gewichtes, und bei weiterer Temperaturerhöhung tritt ein Punkt ein, wo der Dampf so viel wie derselbe Raumtheil Wasser wiegt, und also bei der Wiederverflüssigung keine Contraction statthat.

Schon 1822 zeigte Cagniard de la Tour[1]), dass, wenn man eine zu einem Viertel mit Wasser gefüllte und zugeschmolzene Glasröhre auf 360^0 erhitzt, das Wasser anscheinend vollständig verschwindet und die Röhre leer erscheint. Beim Wiedererkalten trat plötzlich ein Punkt ein, wo eine Art Wolke erschien, und gleich darauf fing das Wasser an, sich zu verdichten. Er nahm an, dass unter diesen Bedingungen das Wasser oder andere Flüssigkeiten sich vollständig in Dampf verwandelten; aber Andrews zeigte später[2]), dass in diesen Versuchen ein ganz unmerklicher und stetiger Uebergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand vor sich geht und oberhalb einer gewissen Temperatur sich die Eigenschaften der beiden Zustände nicht mehr von einander unterscheiden lassen. Oberhalb dieser Temperatur lässt sich der Körper auch nicht durch den stärksten Druck in den Zustand überführen, welchen wir den flüssigen nennen; Andrews nennt diese Temperatur den kritischen Punkt. Um denselben bei den früher als permanent betrachteten Gasen zu erreichen, kühlte Pictet sie durch rasches Verdampfen von flüssigem Kohlendioxyd und Stickstoffmonoxyd auf -140^0 ab, und Cailletet kam zum Ziele, indem er die aufs Stärkste zusammengepressten Gase sich plötzlich ausdehnen liess, wodurch eine solche Temperaturerniedrigung stattfand, dass Verflüssigung eintrat. Der kritische Punkt für Kohlendioxyd ist $30{,}92^0$; oberhalb dieser Temperatur ist es unmöglich, dieses Gas, selbst durch einen Druck von 150 Atmosphären, zu einer Flüssigkeit zu verdichten. Lässt man dann aber abkühlen, so tritt Verflüssigung ein, welche jedoch nicht sichtbar wird, da die Röhre in beiden Fällen vollständig gefüllt bleibt. Man kann aber leicht nachweisen, dass oberhalb des kritischen Temperaturpunktes ein Gas vorhanden ist und unterhalb desselben eine Flüssigkeit, die bei Verminderung des Druckes zu sieden anfängt, was im ersteren Falle nicht stattfindet.

Es kann also ein Gas, ohne plötzliche Volumverminderung oder eine andere merkliche Veränderung, allmälig in eine Flüssigkeit übergeführt werden, ohne dass ein Bruch in der Continuität der Zustände stattfindet.

Die Spannung der Substanz bei der kritischen Temperatur

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (2) **21**, 127 und **22**, 410. — [2]) Phil. Trans. 1869, **2**, 575.

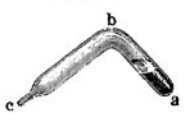
wird als kritischer Druck bezeichnet. Die folgende Tabelle giebt die kritischen Temperaturen einiger Gase und Flüssigkeiten an:

Sauerstoff	— 113°
Aethylen	+ 13°
Kohlendioxyd	+ 30,9°
Salpetrigsäureanhydrid	+ 36°
Chlor	+ 141°
Alkohol	+ 234°
Benzol	+ 281°

Verflüssigung der Gase.

Der erste gasförmige Körper, welcher im Jahre 1805 von Northmore zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde, ist das Chlor. Faraday wiederholte bald darauf diesen Versuch[1]) und fand dann, dass auch Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Stickstoffmonoxyd, Cyan, Ammoniak und Chlorwasserstoff durch starken Druck sich verflüssigen lassen. Zu seinen Versuchen nahm Faraday eine starke Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen und wie ein Heber gebogen war, Fig. 14.

Fig. 14.



In den verschlossenen Schenkel brachte er einen Körper, welcher beim Erhitzen das betreffende Gas ausgab und schmolz dann das offene Ende ab. Das Gas, welches dann entwickelt wurde, verdichtete sich durch seinen eigenen Druck.

(22) Die nachstehende Tabelle giebt, in Atmosphären ausgedrückt, die Spannkraft einiger der leichter condensirbaren Gase bei 0°.

	Druck in Atmosphären
Schwefeldioxyd	1,53
Cyangas	2,37
Jodwasserstoff	3,97
Ammoniak	4,40
Chlor	8,95
Schwefelwasserstoff	10,00
Chlorwasserstoff	26,20
Stickstoffmonoxyd	32,20
Kohlendioxyd	385,0

Wird daher eines dieser Gase bei 0° einem stärkeren Drucke ausgesetzt, als die Tabelle angiebt, so verflüssigt es sich. Gase können nicht nur durch Druck, sondern auch durch Temperaturerniedrigung verflüssigt werden, wie Faraday ebenfalls zuerst gezeigt hat[2]). So verflüssigt sich Schwefeldioxyd bei — 10° und bei 76° erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse.

---

[1]) Phil. Trans. 1823, p. 189. — [2]) Ibid. 1845, p. 155.

(23) Vor Ausführung der wichtigen Untersuchungen von Pictet und Cailletet bezeichnete man Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff als permanente Gase, da es nicht gelang, ihre kritischen Temperaturen zu errreichen und die Gase in den flüssigen oder festen Zustand überzuführen. Am 24. December 1877 wurde die französische Akademie unterrichtet, dass Cailletet sowohl die Verflüssigung des Sauerstoffs als die des Kohlenoxyds in seinen Werken in Chatillon sur Seine ausgeführt habe und die Verflüssigung des ersteren Gases auch Raoul Pictet in Genf gelungen sei. Es gelang den beiden Experimentatoren, bald noch andere Gase zu condensiren, mit Ausnahme des Wasserstoffs, welcher jedoch bei noch niedrigeren Temperaturen ebenfalls nachgab. Diese Versuche bestätigen zunächst die oft ausgesprochene Ansicht, dass alle Körper ohne Ausnahme die Kraft der Cohäsionsanziehung besitzen. Die erwähnten wichtigen Resultate wurden von den beiden genannten Beobachtern unabhängig von einander erzielt; dieselben waren Gegenstand mehrjähriger Studien und Versuche. Beim Lesen der Beschreibung dieser Experimente ist schwer zu entscheiden, was man am meisten bewundern soll, die sinnreiche und zweckentsprechende Einrichtung des von Pictet benutzten oder die Einfachheit des von Cailletet construirten Apparates. Cailletet, einer der grössten Eisenindustriellen, und Pictet, Fabrikant von Eismaschinen, haben, unterstützt durch Erfahrung und praktische Kenntnisse, unbestritten die interessantesten Resultate in den Annalen wissenschaftlicher Entdeckung erzielt. Der gedachte Erfolg der Verflüssigung wurde unter gleichzeitiger Anwendung von hohem Druck und sehr niedriger Temperatur erreicht. Die Erhöhung des Druckes wurde von Pictet durch Entwickelung des Gases in einem schmiedeisernen Gefässe, welches stark genug war, grosser Spannung zu widerstehen, erreicht, während Cailletet hierzu eine hydraulische Presse benutzte. Behufs Erzielung niedriger Temperaturen, bis -130^0, benutzte der erste Experimentator die rapide Verdampfung der flüssigen Kohlensäure. Cailletet andererseits gelangte zu demselben Ziele durch plötzliche Verminderung des Druckes von etwa 300 Atmosphären. Diese plötzliche Ausdehnung giebt Anlass zu einer Temperaturerniedrigung, welche durch den Uebergang der Wärme in die mechanische Bewegung der Theilchen des expandirten Gases verursacht wird (*Chaleur de détente*). Die Wärmemenge ist bei dieser Absorption so gross, dass die Temperatur der Theilchen unter den kritischen Punkt der Gase sinkt, und es findet Condensation statt; die fein vertheilte Flüssigkeit des Sauerstoffs oder Stickstoffs erscheint als ein Nebel in der Röhre.

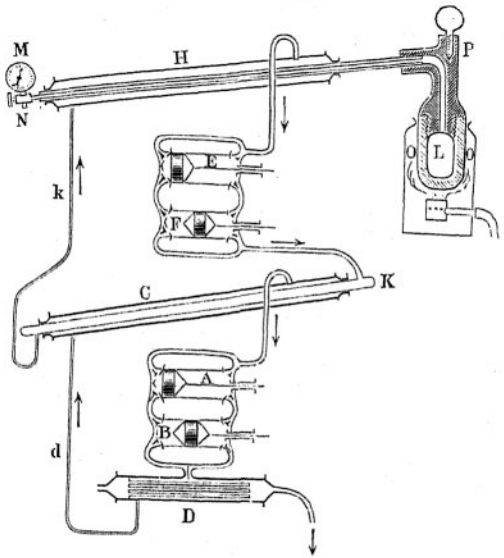
Pictet's Apparat zur Verflüssigung der Gase.

Der Apparat, in welchem am 10. Januar 1878 auch die Verflüssigung des Wasserstoffs gelang, ist in Fig. 15 dargestellt. *A* und

B sind zwei Saug- und Druckpumpen, welche nach der sogenannten „Compound-Manier" verbunden sind und auf in *C* enthaltenes flüssiges Schwefeldioxyd in der Art wirken, dass in den Pumpen ein möglichst grosser Druckunterschied stattfindet. In *C* ist der Druck so regulirt, dass das Schwefeldioxyd bei -65^0 verdampft; dasselbe condensirt sich in dem von einem Strahle kalten Wassers umgebenen Kühler *D* bei 25^0 und dem Drucke von 2,75 Atmosphären, worauf es durch die Röhre *d* nach *C* zurückkehrt.

E und *F* sind ähnliche Pumpen, welche auf flüssiges Kohlendioxyd, das in *H* enthalten ist, in der Art einwirken, dass es sich bei -140^0 verflüchtigt und in dem von flüssigem Schwefeldioxyd umgebenen Recipienten unter einem Drucke von drei Atmosphären sich wieder verdichtet, worauf es wieder nach *H* zurückkehrt. Alle diese Theile des Apparates sind aus bestem Kupfer verfertigt. *L* ist eine ausserordentlich starke schmiedeiserne Retorte, in welcher der Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Kali (Kaliumformiat) mit Aetznatron, entwickelt wurde, der sich in der 4 m langen, auf -140^0 abgekühlten Kupferröhre verdichtete. *M* ist ein besonders construirtes Manometer; dasselbe zeigte beim Ende der Gasentwickelung einen Druck von 650 Atmosphären an und beim Oeffnen des Hahnes *N* strömte ein stahlblauer Strahl mit Heftigkeit aus. Derselbe wurde plötzlich intermittirend und glich dabei einem Hagelschauer; bei seinem Aufschlage auf den Boden entstand ein Geräusch wie von Metallkörnchen. Als der Druck auf 370 Atmosphären gefallen war, wurde der Hahn geschlossen; er sank nun weiter auf 320 Atmosphären und stieg nach wenigen Minuten wieder auf 325 Atmosphären; der Hahn wurde nun wieder geöffnet und es trat ein so intermittirender Strahl aus, dass sich offenbar fester Wasserstoff gebildet hatte. Ein weiterer Beweis hierfür ist, dass, nachdem die Pumpen einige Zeit still gestanden und die Temperatur gestiegen war, wieder flüssiger Wasserstoff ausströmte.

Fig. 15.



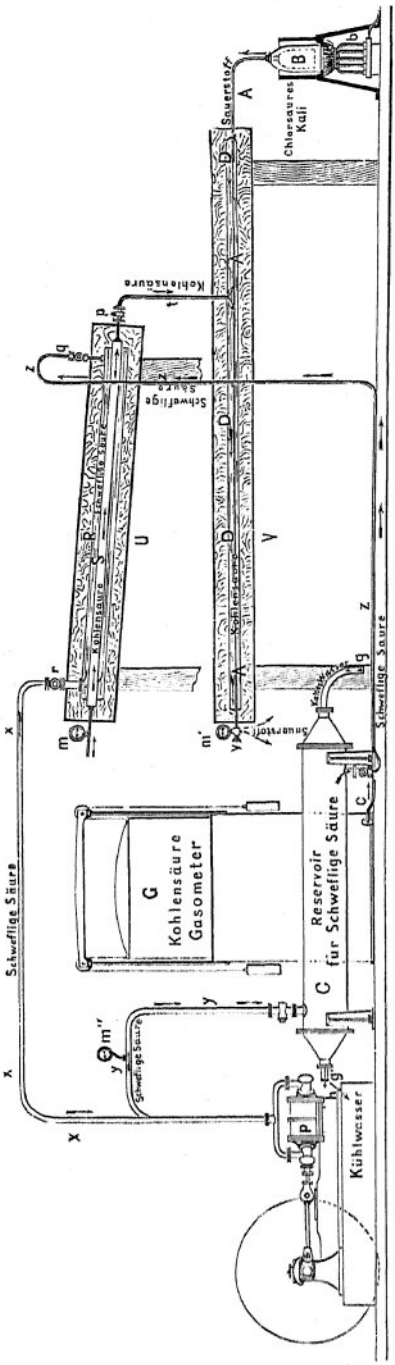


Fig. 16.

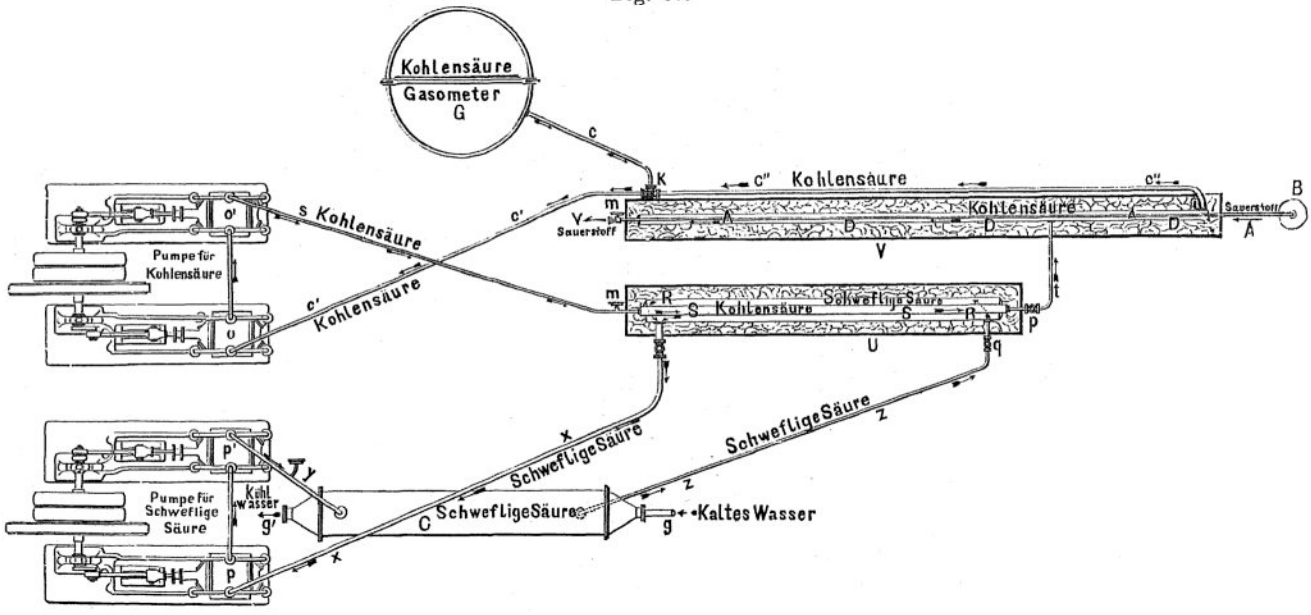
Zu seinen späteren Versuchen benutzte Pictet einen grösseren Apparat, welcher eine ähnliche Einrichtung wie der oben beschriebene hat. Fig. 16 zeigt ihn im Aufriss, Fig. 17 im Grundriss und Fig. 18 (a. S. 68) giebt die perspectivische Ansicht.

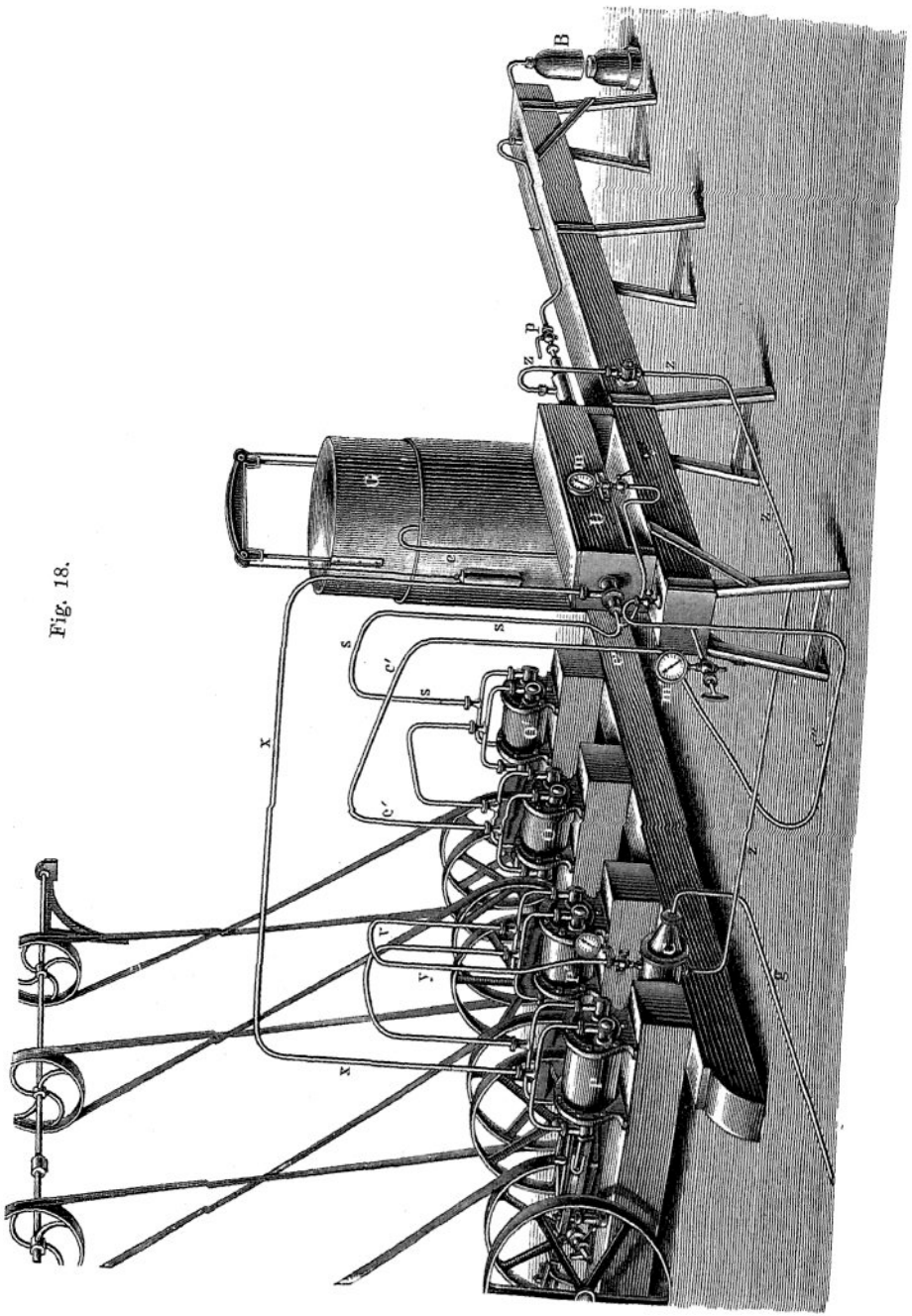
Cailletet benutzte den in Fig. 19 (a. S. 69) dargestellten Apparat [1]). Er besteht aus einer sehr kräftigen hydraulischen Presse mit einem Cylinder *A* aus weichem Stahl, in welchem durch die Schraube *F* ein luftdicht schliessender Kolben aus Stahl auf und ab bewegt werden kann. Die hydraulische Presse wird mit Wasser aus *G* gespeist; die feine Oeffnung, welche *G* mit dem Cylinder verbindet, kann durch ein conisches Ventil mittelst eines mit dem Rade *O* verbundenen Kolbens geschlossen werden.

Der Recipient, in welchem die Gase zusammengedrückt werden, ist in Fig. 20 (a. S. 70) dargestellt. Das Glasreservoir *T*, welches mit einer starken Capillarröhre verbunden ist, sitzt in dem massiven Stahlcylinder *B*, der auf einen Druck von 1000 Atmosphären geprüft ist, und durch die biegsame Metallröhre *T U* mit der hydraulischen Presse in Verbindung steht. Fig. 21 (a. S. 70) veranschaulicht das Füllen des Reservoirs und der Capillar-

[1]) Compt. rend. **85**, 815; Ann. Chim. Phys. (5) **15**, 132.

Fig. 17.

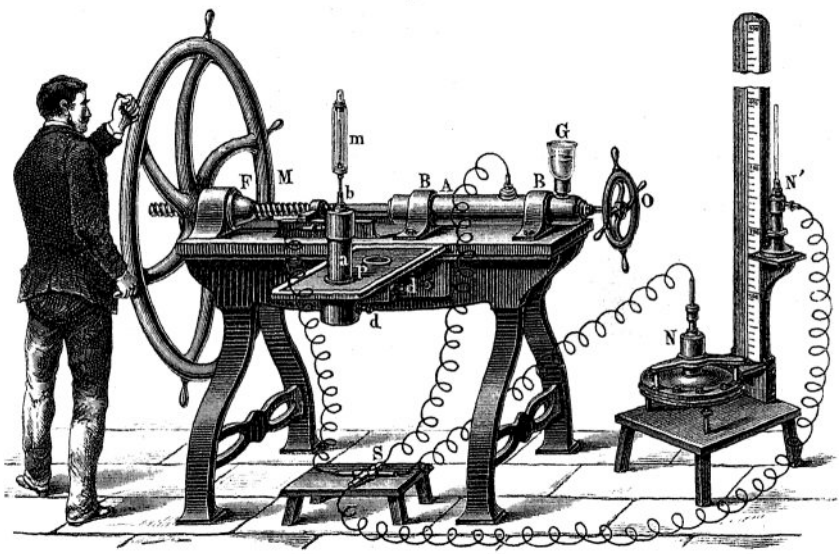

Kohlensäure
Gasometer
G
c
K
c''
Kohlensäure
c''
B
Sauerstoff
A
m
Y
Sauerstoff
Kohlensäure
A
D
D
D
V
t
s Kohlensäure
c'
c'
Kohlensäure
Pumpe für
Kohlensäure
o'
o
m
R
S
Kohlensäure
Schweflige Säure
S
R
P
U
q
x
Schweflige Säure
Schweflige Säure
z
z
y
Pumpe für
Schweflige
Säure
P'
P
Kühl
wasser
g'
C
Schweflige Säure
g
Kaltes Wasser
x


B
p
z
z
z

röhre, deren Spitze offen ist, mit dem Gase. Letztere wird dann zugeschmolzen und das Reservoir in den Cylinder eingeschraubt, in welchem sich Quecksilber befindet, das durch den Druck des Wassers in das Reservoir gepresst wird. Die Capillarröhre ist mit einem Glascylinder umgeben, um, wenn nöthig, das zusammengedrückte Gas durch flüssiges Schwefeldioxyd oder Kohlendioxyd abkühlen zu können. In Fig. 19 ist dieser Theil des Apparates mit *a* und *M* bezeichnet, und $N_1 N$ ist das Manometer zum Messen des Druckes.

Nachdem Wasserstoff sich unter dem Drucke von 300 Atmosphären befand, wurde der Druck plötzlich aufgehoben; durch die äusserst rasche Ausdehnung wurde, wie bereits erwähnt, Wärme in

Fig. 19.

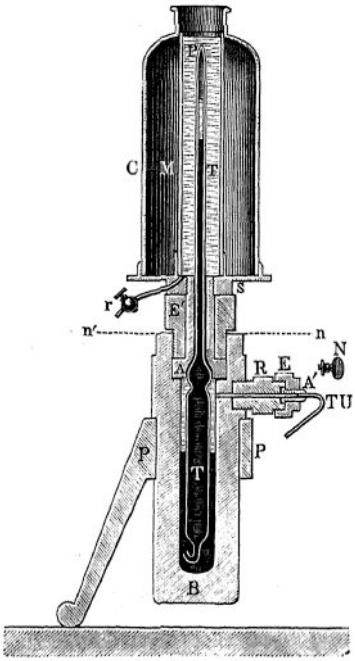


mechanische Bewegung verwandelt und dadurch so viel Kälte erzeugt, dass der Wasserstoff sich als Nebel verdichtete.

Cailletet hat später noch einen verbesserten Apparat beschrieben. Er verflüssigte mit seinem Apparate Aethylen bei einer Temperatur von $+ 4^0$ unter einem Druck von 46 Atmosphären; Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck von 86 Atmosphären. Stickoxyd- und Sumpfgas verlangten 104 bis 108 Atmosphären und Abkühlung auf $- 10^0$. Sauerstoff und Kohlenoxyd blieben bei einer Temperatur von $- 29^0$ und unter einem Druck von 300 Atmosphären noch gasförmig, ähnlich verhielt sich Stickstoff bei einer Temperatur von $+ 13^0$ und unter einem Druck von 200 Atmosphären. Wurde der Druck alsdann plötzlich reducirt, so entstand in den Röhren ein Nebel, welcher sich zu kleinen Tröpfchen verdichtete. Luft, welche

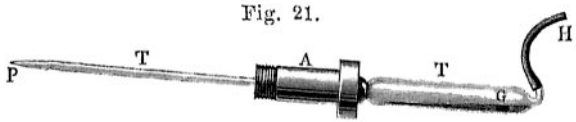
mit flüssigem Stickstoffoxydul abgekühlt wurde, verflüssigte sich unter einem Druck von 200 Atmosphären. Neuerdings hat Dewar die Luft in festem Zustande erhalten. Ein kleinerer Apparat, um die Verflüssigung von Gasen in der Vorlesung zu zeigen, ist von Ducretet & Cie.[1]) construirt worden, Fig. 22. Derselbe hat dasselbe Reservoir mit Capillarröhre, und das Piston der Presse wird mit dem Hebel L getrieben, wodurch man einen Druck von 200 Atmosphären hervorbringen kann. Um ihn auf 300 zu steigern, wird v, ein Stahlstab, in den Cylinder getrieben und das Rad V^1 ist ebenfalls mit einem solchen Stabe verbunden, durch den man den Druck plötzlich vermindern kann.

Fig. 20.



Wroblewski gelang es, Wasserstoff zu verflüssigen, indem er ihn in einer Röhre von 0,2 mm Durchmesser einem Drucke von 100 Atmosphären aussetzte, durch Verdampfen von flüssigem Sauerstoff abkühlte und dann den Druck plötzlich aufhob. Der Wasserstoff kam etwas oberhalb des unteren Endes der Röhre ins Sieden, welches aber rasch aufhörte und viel undeutlicher war, als das Kochen des Sauerstoffs. Die Ursache, dass es so schwer zu beobachten ist, liegt darin, dass nach den Versuchen von Cailletet und Hautefeuille der

Fig. 21.



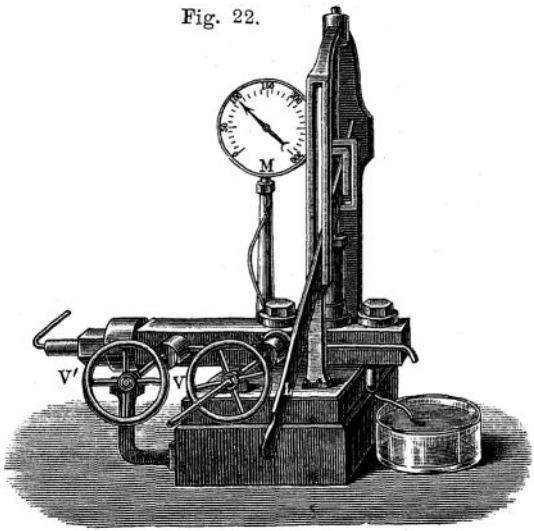
flüssige Wasserstoff das specifische Gewicht 0,033 hat, oder fast dasselbe des gasförmigen Wasserstoffs bei niedriger Temperatur und mässigem Drucke, weshalb es nicht leicht ist, die Flüssigkeit vom Gase zu unterscheiden. Wroblewski glaubt, dass die Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffs nicht sehr weit abliegt von der, welche man durch das Sieden des flüssigen Sauerstoffs erhält[2]).

---

[1]) Paris, Rue de Feuillantines 89. — [2]) Compt. rend. 98, 304.

Olszewski gelang es nicht, auf diese Weise Wasserstoff zu verflüssigen; aber er kam zum Ziel, als er den Druck auf 190 Atmosphären steigerte, durch Sauerstoff, der im Vacuum siedete, abkühlte und nun

Fig. 22.



den Druck plötzlich aufhob. Das Sieden dauerte nur einen Augenblick, wobei farblose Tröpfchen empor geschleudert wurden [1]).

Siedepunkt der Flüssigkeiten.

(24) Viele feste Körper schmelzen, wenn sie auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden, und viele Flüssigkeiten gerathen beim Erhitzen auf einen bestimmten Temperaturpunkt, welcher für jede verschieden und charakteristisch ist, ins Sieden und werden in Dampf verwandelt. Aus dem vorher Erwähnten ist ersichtlich, dass zwischen einem Gas und Dampf kein Unterschied stattfindet. Wir nennen ein Gas Dampf, wenn der Körper bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest oder flüssig ist; alle Dämpfe folgen den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac, aber nur dann annähernd, wenn der Druck oder die Temperatur von dem Condensationspunkte ziemlich weit entfernt ist. In der Nähe dieses Punktes nimmt die Dichte viel rascher zu, als der Druck, und sowie der Punkt erreicht ist, findet Verflüssigung statt. Die Temperatur, bei welcher sich die Flüssigkeit wieder in ein Gas verwandelt, heisst der Siedepunkt, und ein jeder unzersetzte flüchtige Körper geräth ins Sieden, so wie die Spannkraft seines Dampfes dem Luftdrucke gleich wird.

---

[1]) Compt. rend. 98, 365.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger wohlbekannter Körper:

Stickstoff	— 194,3°	Essigsäure	118°
Sauerstoff	— 181,4°	Propionsäure	141°
Stickstoffmonoxyd	— 105°	Buttersäure	162°
Kohlendioxyd	— 78°	Phenol	183°
Cyan	21°	Anilin	182°
Schwefeldioxyd	10°	Naphtalin	218°
Aethylchlorid	+ 12,5°	Phosphor	290°
Blausäure	26,5°	Quecksilber	350°
Aether	34,5°	Schwefel	440°
Schwefelkohlenstoff	43,3°	Cadmium	860°
Brom	63°	Zink	1049°
Chloroform	61°	Zinnchlorid	606°
Alkohol	78,4°	Zinkbromid	650°
Benzol	+ 80,3°	Zinkchlorid	730°
Wasser	100°		

Viele Flüssigkeiten und feste Körper verdampfen schon langsam bei einer Temperatur, welche weit unter dem Siedepunkte liegt, und wenn ein Ueberschuss eines solchen Körpers in einen abgesperrten Raum gebracht wird, so ist für jede bestimmte Temperatur die Spannkraft seines Dampfes eine constante. Flüssiges Wasser verdampft bei jeder Temperatur und selbst Eis giebt noch bei — 10° Dampf aus, dessen Spannkraft 0,208 mm Quecksilberdruck beträgt. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer verdampft ein solcher Körper, und Faraday hat gezeigt, dass zuletzt eine Grenze erreicht wird. So fand er, dass Quecksilber, welches sich im Sommer merklich verflüchtigt, in der Winterkälte es nicht thut, und dass Körper, die bei 150° sich leicht verflüchtigen, bei der gewöhnlichen Temperatur Jahre lang ohne Gewichtsverlust der Luft ausgesetzt werden können. Dalton entdeckte, dass die Maximaltension eines Körpers sich nicht ändert, wenn andere Gase gegenwärtig sind, oder, dass die Menge eines flüchtigen Körpers, der sich bei einer gewissen Temperatur in einem luftleeren Raume verflüchtigt, dieselbe ist, wenn der Raum irgend ein Gas enthält. Er kam ferner zu der Annahme, dass die Dämpfe aller flüchtigen Körper bei einer vom Siedepunkte gleich weit abliegenden Temperatur dieselbe Spannkraft haben. Regnault zeigte indessen durch seine genauen Versuche, dass Dalton's Schlussfolgerungen nur annähernd richtig sind. So fand er, dass gegen 2 Proc. weniger Dampf oder Gas in einem luftleeren Raume übergehen, als in einem schon mit einem Gase gefüllten, und dass die Tensionen verschiedener Dämpfe bei einer von dem Siedepunkte gleich weit abliegenden Temperatur um so mehr von einander abweichen, je grösser diese Entfernung ist.

Chemische Verbindungsgesetze.

(25) Die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung kann durch zwei verschiedene Methoden ermittelt werden. Die erste, welche Analyse (ἀναλύω, loslösen) genannt wird, beruht darauf, dass man die Elemente, aus denen der Körper zusammengesetzt ist, von einander trennt. Vereinigt man dagegen unter günstigen Bedingungen zwei oder mehrere Elemente, so hat man eine Synthese (συντίθημι, zusammensetzen) ausgeführt. In beiden Methoden ist es nothwendig, das Gewicht der Verbindung und ihrer Elemente genau zu ermitteln.

Die zahlreichen Analysen und Synthesen, die der Chemiker bis jetzt bewerkstelligt hat, haben vor Allem ergeben, dass in einer jeden bestimmten chemischen Verbindung die Elemente, die sie zusammensetzen, stets in genau denselben Gewichtsverhältnissen enthalten sind. Diese aus einer ausserordentlich grossen Zahl von Beobachtungen geschöpfte Generalisation wird das Gesetz der constanten Gewichtsverhältnisse genannt, und hierdurch unterscheiden sich chemische Verbindungen von mechanischen oder physikalischen Gemischen, die in veränderlichen oder wechselnden Proportionen existiren können.

Das rothe Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt, kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden; aber 100 Theile dieser Verbindung liefern stets genau 92,6 Theile Quecksilber und 7,4 Theile Sauerstoffgas. Erhitzt man dagegen Quecksilber in Sauerstoff, bis das Metall beinahe anfängt zu kochen, so vereinigen sich die beiden Elemente in den obigen Verhältnissen zu dem rothen Oxyd. In gleicher Weise hat die Analyse und Synthese des Wassers ergeben, dass in 100 Theilen 88,86 Theile Sauerstoff und 11,14 Theile Wasserstoff enthalten sind, während 100 Theile Chlorwasserstoff immer aus 97,25 Theilen Chlor und 2,75 Theilen Wasserstoff zusammengesetzt sind. Bringt man zwei solcher Elemente in einem anderen Verhältnisse zusammen und führt dann eine Vereinigung herbei, so findet man, dass der Ueberschuss des einen im freien Zustande zurückbleibt. So erhält man, wenn man ein Gemisch von 98,86 Theilen Sauerstoff und 11,14 Theilen Wasserstoff entzündet, genau 100 Theile Wasser, und 10 Theile Sauerstoff bleiben als Gas zurück.

Die analytische Chemie hat die Aufgabe, mit der grössten Genauigkeit festzustellen, wie viel von einem Elemente in 100 Theilen oder einem anderen bestimmten Gewicht einer Verbindung enthalten ist; dieser Zweig der Chemie wird quantitative Analyse genannt, während die qualitative Analyse den Zweck hat, zu ermitteln, aus welchen Elementen ein gegebener Körper zusammengesetzt ist, oder auch nur im Falle eines Gemenges, welche bekannte Verbindungen sich darin vorfinden.

Verbindungen nach Gewicht.

(26) Durch die Vergleichung der Ergebnisse, welche die quantitative Analyse uns gelehrt hat, sind wir zur Erkenntniss der einfachen Naturgesetze gelangt, nach welchen alle chemischen Veränderungen stattfinden. Dieselben bilden den Mittelpunkt, zu welchem alle chemischen Eigenschaften hinstreben. Wenn wir die Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, wie sie die Analyse unmittelbar gegeben hat, mit einander vergleichen, so sehen wir allerdings auf den ersten Blick keinen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den Gewichtsverhältnissen, in welchen die Elemente sich mit einander vereinigen.

Chloride.

Wasserstoffchlorid.		Kaliumchlorid.	
Chlor	97,25	Chlor	47,53
Wasserstoff	2,75	Kalium	52,47
	100,00		100,00
Natriumchlorid.		**Silberchlorid.**	
Chlor	60,61	Chlor	24,73
Natrium	39,39	Silber	75,27
	100,00		100,00

Bromide.

Wasserstoffbromid.		Kaliumbromid.	
Brom	98,76	Brom	67,13
Wasserstoff	1,24	Kalium	32,87
	100,00		100,00
Natriumbromid.		**Silberbromid.**	
Brom	77,62	Brom	42,55
Natrium	22,38	Silber	57,45
	100,00		100,00

Jodide.

Wasserstoffjodid.		Kaliumjodid.	
Jod	99,22	Jod	76,42
Wasserstoff	0,78	Kalium	23,58
	100,00		100,00
Natriumjodid.		**Silberjodid.**	
Jod	84,62	Jod	54,03
Natrium	15,38	Silber	45,97
	100,00		100,00

Das Einzige, was diese Zahlen uns lehren, ist, dass in den entsprechenden Verbindungen die Menge des Wasserstoffs immer kleiner ist, als die der Metalle, und von diesen ist die des Natriums immer kleiner als die des Kaliums, und diese immer wiederum als die Menge des Silbers. Ferner finden wir, dass das Gewicht des Chlors verglichen mit dem des Broms in den entsprechenden Chloriden und Bromiden stets weniger beträgt, während das des Jods immer das höchste ist.

(27) Um einen gesetzmässigen Zusammenhang zu erkennen, muss man die obigen Zahlen so umrechnen, dass man bestimmt, welches Gewicht der verschiedenen Elemente sich mit einem bestimmten Gewicht Eins derselben verbindet. Da der Wasserstoff immer in der kleinsten Menge vorhanden ist, so erscheint es am einfachsten, zu ermitteln, welche Menge von Chlor, Brom und Jod sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff vereinigt. Thun wir dies, so finden wir die folgende Zusammensetzung:

Wasserstoffchlorid.		Wasserstoffbromid.		Wasserstoffjodid.	
Chlor . .	35,37	Brom . .	79,75	Jod . . .	126,53
Wasserstoff	1,00	Wasserstoff	1,00	Wasserstoff	1,00
	36,37		80,75		127,53

Berechnen wir nun weiter, welche Gewichtsmengen der drei Metalle Natrium, Kalium und Silber sich mit 35,37 Chlor, 79,75 Brom und 126,53 Jod vereinigen, so erhalten wir die nachstehenden Ergebnisse:

Chloride.

Kaliumchlorid.		Natriumchlorid.		Silberchlorid.	
Chlor . .	35,37	Chlor . .	35,37	Chlor . .	35,37
Kalium . .	39,04	Natrium .	22,99	Silber . .	107,66
	74,41		58,36		143,03

Bromide.

Kaliumbromid.		Natriumbromid.		Silberbromid.	
Brom . .	79,75	Brom . .	79,75	Brom . .	79,75
Kalium . .	39,04	Natrium .	22,99	Silber . .	107,66
	118,79		102,74		187,41

Jodide.

Kaliumjodid.		Natriumjodid.		Silberjodid.	
Jod . . .	126,53	Jod . . .	126,53	Jod . . .	126,53
Kalium . .	39,04	Natrium .	22,99	Silber . .	107,66
	165,57		149,52		234,19

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich vor Allem, dass dieselben Gewichtsmengen der Metalle Kalium, Natrium und Silber, die sich mit 35,37 Thln. Chlor zu Chloriden vereinigen, sich mit 79,75 Thln. Brom zu Bromiden und 126,53 Thln. Jod zu den entsprechenden Jodiden verbinden. In anderen Worten ausgedrückt, wenn wir in einem dieser Chloride 35,37 Thle. Chlor durch 79,75 Thle. Brom ersetzen, so erhalten wir ein Bromid, und wird dieselbe Menge durch 126,53 Thle. Jod ersetzt, so entsteht das betreffende Jodid. Zur Bildung dieser Verbindungen sind aber erforderlich 39,04 Kalium, 22,99 Natrium und 107,66 Silber, und diese vereinigen sich mit denselben Gewichten von Chlor, Brom oder Jod, mit welchen sich ein Gewichtstheil Wasserstoff verbindet.

(28) Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Verbindungsverhältnisse der anderen Elemente; ein jedes Element hat ein bestimmtes Verbindungsgewicht oder Atomgewicht, wie die Tabelle auf S. 46 zeigt. Um dies eben Erläuterte noch durch ein anderes Beispiel zu erklären, wollen wir die folgenden Sauerstoffverbindungen oder Oxyde und die entsprechenden Schwefelverbindungen oder Sulfide mit einander vergleichen.

Oxyde.

Bleioxyd.		Kupferoxyd.	
Blei	92,82	Kupfer	79,79
Sauerstoff	7,18	Sauerstoff	20,21
	100,00		100,00
Quecksilberoxyd.		**Cadmiumoxyd.**	
Quecksilber	92,60	Cadmium	87,49
Sauerstoff	7,40	Sauerstoff	12,51
	100,00		100,00

Sulfide.

Bleisulfid.		Kupfersulfid.	
Blei	86,58	Kupfer	66,33
Schwefel	13,42	Schwefel	33,67
	100,00		100,00
Quecksilbersulfid.		**Cadmiumsulfid.**	
Quecksilber	86,20	Cadmium	77,77
Schwefel	13,80	Schwefel	22,23
	100,00		100,00

In der Liste der Elemente finden wir, dass der Sauerstoff das Verbindungsgewicht 15,96 hat, während das des Schwefels 31,98 ist; wie diese ermittelt worden sind, wird später erklärt werden. Wenn

wir nun ausrechnen, wie viel Gewichtstheile der obigen Metalle sich mit diesen Mengen von Sauerstoff und Schwefel verbinden, so finden wir die folgenden Ergebnisse:

Oxyde.

Bleioxyd.		Kupferoxyd.	
Blei	206,40	Kupfer	63,00
Sauerstoff . . .	15,96	Sauerstoff . . .	15,96
	222,36		78,96
Quecksilberoxyd.		**Cadmiumoxyd.**	
Quecksilber . .	199,80	Cadmium . . .	111,90
Sauerstoff . . .	15,96	Sauerstoff . . .	15,96
	215,76		127,86

Sulfide.

Bleisulfid.		Kupfersulfid.	
Blei	206,40	Kupfer	63,00
Schwefel . . .	31,98	Schwefel . . .	31,98
	238,38		94,98
Quecksilbersulfid.		**Cadmiumsulfid.**	
Quecksilber . .	199,80	Cadmium . . .	111,90
Schwefel . . .	31,98	Schwefel . . .	31,98
	231,78		143,88

Hier finden wir wieder, dass dieselben Mengen der vier Metalle, welche sich mit 15,96 Sauerstoff vereinigen, sich auch mit 31,98 Gewichtstheilen Schwefel verbinden, und ein Blick in die Tabelle der Elemente zeigt uns, dass diese Mengen die Verbindungsgewichte dieser Metalle sind.

(29) Noch während es nicht vollständig entschieden war, ob das Mengenverhältniss, in welchem zwei oder mehrere Elemente sich verbinden, stets constant sei, war es dem speculativen Kopfe John Dalton's gelungen, eine Hypothese aufzufinden, welche nicht nur das Gesetz der constanten Proportionen in überraschend einfacher Weise erklärte, sondern auch eine ebenso lichtvolle Erklärung für die Thatsache gab, dass zwei Elemente mehr als eine einzige Verbindung bilden können. Dalton's atomistische Hypothese ist seitdem der Grundstein des gesammten chemischen Lehrgebäudes geworden, und sie hat einen grösseren Einfluss auf die Ausbauung derselben ausgeübt, als irgend eine andere Theorie, nur vielleicht mit Ausnahme von Lavoisier's Theorie der Verbrennungserscheinungen und der Erkenntniss der Unzerstörbarkeit der Materie.

Wie gesagt, kommt häufig der Fall vor, dass zwei Elemente mehrere Verbindungen bilden; für eine jede derselben ist aber das Gesetz der constanten Proportionen gültig. So vereinigt sich der Sauerstoff mit Kohlenstoff zu zwei Verbindungen, die beide Gase sind, sich aber leicht von einander unterscheiden lassen. Die eine, Kohlenoxyd genannt, ist brennbar und lässt klares Kalkwasser unverändert, während das Kohlendioxyd oder Kohlensäure nicht brennbar ist und in Kalkwasser eine milchige Trübung erzeugt. 100 Theile dieser zwei Körper enthalten:

	Kohlenoxyd.	Kohlendioxyd.
Kohlenstoff	42,86	27,27
Sauerstoff	57,14	72,73
	100,00	100,00

Indem sich Dalton nun die Frage vorlegte, wie viele Gewichtstheile Sauerstoff kommen in diesen Verbindungen auf eine und dieselbe Menge Kohlenstoff, fand er, dass die Menge von Sauerstoff im Kohlendioxyd genau zweimal so gross ist, als die im Kohlenoxyd enthaltene. Rechnet man die obige Zusammensetzung in die Verbindungsgewichte um, so findet man dies klar bestätigt.

	Kohlenoxyd.	Kohlendioxyd.
Kohlenstoff	11,97	11,97
Sauerstoff	15,96	31,92
	27,93	43,89

Schon vorher hatte Dalton die Zusammensetzung der damals bekannten zwei Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; dieselben enthalten in 100 Gewichtstheilen:

	Sumpfgas	Oelbildendes Gas.
Kohlenstoff	74,95	85,68
Wasserstoff	25,05	14,32
	100,00	100,00

Er berechnete dann, wie viel Wasserstoff mit einer und derselben Menge von Kohlenstoff verbunden ist, und fand, dass das Sumpfgas genau zweimal so viel enthält, als ölbildendes Gas. Denn wenn man dies für das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs umrechnet, findet man:

	Sumpfgas.	Oelbildendes Gas.
Kohlenstoff	11,97	11,97
Wasserstoff	4,00	2,00
	15,97	13,97

Ein anderes Beispiel, das Dalton zur Erläuterung seiner Hypothese benutzte, sind die Oxyde des Stickstoffs, von denen fünf bekannt sind und in 100 Theilen enthalten:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Stickstoff . . .	63,71	46,75	36,92	30,50	25,99
Sauerstoff . . .	36,29	53,25	63,08	69,50	74,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Berechnet man nun wieder aus diesen Zahlen, wie viel Gewichtstheile sich mit einer bestimmten Menge von Stickstoff verbinden, so finden wir, dass 28,02 Gewichtstheile des letzteren Elementes oder zweimal das Verbindungsgewicht vereinigt ist in dem ersten Oxyde mit 15,96 Theilen Sauerstoff, im zweiten Oxyde mit der doppelten Menge oder 31,92, im dritten mit der dreifachen oder 47,88, im vierten mit der vierfachen oder 63,84 und im fünften endlich mit der fünffachen oder mit 79,80 Gewichtstheilen.

Diese Beispiele sind hinreichend, um das Gesetz der multiplen Proportionen zu erklären; dasselbe steht im engsten Zusammenhange mit dem der constanten Proportionen. Beide sagen einfach aus, dass die Elemente sich mit einander nur in dem Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder in Vielfachen derselben verbinden. So kennt man nur die obigen fünf Oxyde des Stickstoffs und es ist nicht möglich, die zwei Elemente in irgend anderen zwischen den angegebenen Mengen liegenden Verhältnissen zu verbinden; versucht man es, so erhält man eine oder vielleicht auch mehrere dieser bestimmten Verbindungen, und das im Ueberschuss vorhandene Element bleibt im freien Zustande zurück.

(30) Dalton begnügte sich indessen nicht damit, das Gesetz der multiplen Proportionen entdeckt zu haben; er suchte auch die von ihm gefundenen Gesetze durch eine einfache Hypothese zu erklären, und dies gelang ihm so vollständig, dass dieselbe längst keine Hypothese mehr ist und, wenn auch in etwas modificirter und erweiterter Gestalt, jetzt allgemein von den Chemikern und Physikern anerkannt ist und die Grundlage aller chemischen und vieler physikalischen Theorien bildet.

Nach Dalton's Ansicht, welche mit den Auffassungen alter griechischer Philosophen nahe verwandt ist, sind alle Körper, und auch die, welche anscheinend den Raum gleichförmig und zusammenhängend auszufüllen scheinen, aus ausserordentlich kleinen und räumlich von einander getrennten Massetheilchen zusammengesetzt, welche Atome genannt werden (*α privativum* und *τέμνω*, ich schneide). Die Atome desselben Elementes sind vollständig gleichartig, d. h. von gleicher Grösse und von demselben Gewichte; aber die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich von einander durch ihr Gewicht und ihre

Grösse. Es giebt hiernach ebenso viele verschiedene Arten von Atomen, als es verschiedene unzerlegbare Stoffe giebt.

Das Verhältniss zwischen den Gewichten dieser Atome wird durch die Verbindungsgewichte der Elemente gegeben. Ein Atom Sauerstoff wiegt demnach 15,96 mal mehr, als ein Atom Wasserstoff, und das Gewicht des Stickstoffatoms ist 14,01 mal grösser, als das des Wasserstoffes. Dalton nimmt ferner an, dass chemische Verbindungen dadurch entstehen, dass sich die Atome der einfachen Körper an einander lagern. Mit Hülfe dieser Annahme lässt sich nun einfach erklären, warum sich die Elemente nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder Atomgewichte verbinden oder in multiplen Proportionen derselben; denn ein Atom eines Elementes kann sich verbinden mit 1, 2, 3, 4, 5 u. s. w. eines anderen, oder auch zwei Atome können mit 1, 2, 3 u. s. w. eines anderen zusammentreten. Das niedrigste der Stickstoffoxyde besteht aber aus einer Verbindung von einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Stickstoff; lagert sich an diese Verbindung ein zweites Atom Sauerstoff an, so entsteht das zweite Oxyd, und durch weiteres Zutreten von je einem Atome Sauerstoff werden die folgenden Oxyde gebildet. Während so die Atomtheorie genügend erklärt, warum sich die Elemente nur in Multiplen der Verbindungsgewichte und nicht in irgend anderen Verhältnissen verbinden, so ist sie nicht im Stande, uns Auskunft zu geben, wie viele Verbindungen zwei Elemente mit einander bilden, und warum z. B. Stickstoff nur diese fünf Oxyde und keine andere bildet. Hierüber belehrt uns nur die Erfahrung; doch ist, Dank der raschen Fortschritte, welche die Wissenschaft in der letzten Zeit gemacht hat und noch macht, auch diese Frage der Lösung nahe gerückt.

So genügend auch die Atomtheorie die chemischen Verbindungsgesetze erklärt, die wirkliche Existenz der Atome ist damit lange nicht bewiesen und durch chemische Erscheinungen allein auch kaum zu beweisen. Aber der Physiker ist uns auf diesem Gebiete zu Hülfe gekommen; die Erscheinungen, welche die Molecularphysik untersucht, und wozu die der Capillaranziehung der Flüssigkeiten, die Diffusion der Gase und die Erzeugung der Elektricität durch einfache Berührung verschiedenartiger Metalle gehören, zwingen uns zur Annahme, dass der Theilbarkeit der Materie eine Grenze gesetzt ist, und dass dieselbe den Raum nicht zusammenhängend und gleichförmig ausfüllt, sondern aus ausserordentlich kleinen Molekeln (*molecula*, eine kleine Masse) besteht. Die Physiker sind aber noch weiter gegangen; sie haben, von den erwähnten Erscheinungen ausgehend, annähernd die Grösse dieser Theilchen zu bestimmen gesucht. So hat W. Thomson gezeigt, dass in einem gewöhnlichen festen oder flüssigen Körper die Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier neben einander liegenden Molekeln nicht grösser als ein Hundertmillionstel und nicht kleiner als zwei Tausendmillionstel eines Centi-

meters sein könne. Nehmen wir an, eine Glaskugel von der Grösse einer Erbse oder ein Wassertropfen würde sich bis zur Grösse unserer Erde ausdehnen, und jede Molekel sich in demselben Verhältnisse vergrössern, so würde jedes derselben grösser als ein Schrotkorn, aber wahrscheinlich kleiner als ein Cricketball sein [1]).

Die bis jetzt bekannten Thatsachen über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes und namentlich die mechanische Wärmetheorie führen aber genau zu demselben Schlusse: dass nämlich Gase den Raum nicht zusammenhängend und gleichförmig ausfüllen, sondern ebenfalls aus einer grossen Anzahl von einander getrennter Molekeln bestehen.

Da nun aber eine jede chemische Verbindung aus wenigstens zwei verschiedenen Arten von Materie besteht, so muss eine Molekel einer Verbindung jedenfalls aus zwei verschiedenen kleinsten Theilchen bestehen, und diese sind wohl mit den chemischen Atomen identisch.

Verbindungen nach Volumen.

(31) Gay-Lussac und Humboldt zeigten 1805, dass sich ein Raumtheil Sauerstoff mit genau zwei Raumtheilen Wasserstoff zu Wasser verbindet und Gay-Lussac wies dann 1808 nach, dass ähnliche einfache Volumverhältnisse stattfinden, wenn andere Gase sich chemisch vereinigen. Die Verbindungsvolume der einfachen Gase stehen daher in einem einfachen Verhältniss zu ihren Atomgewichten. Nehmen wir an, dass ein gewisses Volum Wasserstoff 1 wiegt, so finden wir, dass gleiche Raumtheile der nachstehenden einfachen Gase folgende Gewichte haben:

Dasselbe Volum	Stickstoff	wiegt	. . .	14,01
„ „	Sauerstoff	„	. . .	15,96
„ „	Chlor	„	. . .	35,39
„ „	Brom	„	. . .	79,75
„ „	Jod	„	. . .	126,53

Wie man sieht, sind diese Zahlen identisch mit den Atomgewichten dieser Elemente, oder gleiche Raumtheile dieser Gase müssen dieselbe Zahl von Atomen enthalten. Folglich muss, wenn dieselben unter einander eine chemische Verbindung eingehen, ein Raumtheil des einen Gases sich mit je 1, 2, 3 u. s. w. Raumtheilen eines anderen verbinden, oder es können sich auch zwei Raumtheile mit 1, 2, 3 u. s. w. eines anderen vereinigen. Dies wurde durch Gay-Lussac's Versuche vollständig bestätigt; so fand er, dass ein Raumtheil Wasserstoff, als Gewichtseinheit angenommen, sich mit genau einem Raumtheil Chlor, das 35,37 wiegt, vereinigt, während bei Bildung von Wasser ein Raum-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 157, 54.

theil Sauerstoff oder 15,96 Gewichtstheile sich mit zwei Raumtheilen Wasserstoff verbindet. Gay-Lussac fand aber noch weiter, dass, wenn die durch Vereinigung zweier einfacher Gase entstandenen Producte auch gasförmig sind, ihr Volum zu dem der ursprünglichen ebenfalls in einem sehr einfachen Verhältnisse steht. So bilden ein Raumtheil Wasserstoff und ein Raumtheil Chlor zwei Raumtheile Chlorwasserstoff, während zwei Raumtheile Wasserstoff und ein Raumtheil Sauerstoff sich zu zwei Raumtheilen Wasserdampf verdichten. Wie die folgende Tabelle zeigt, finden ähnliche Beziehungen auch bei anderen Gasen statt:

1	Volum	Chlor	und	1	Volum	Wasserstoff	bilden	2	Volume	Chlorwasserstoff,
1	„	Brom	„	1	„	„	„	2	„	Bromwasserstoff,
1	„	Jod	„	1	„	„	„	2	„	Jodwasserstoff,
1	„	Sauerstoff	„	2	„	„	„	2	„	Wasserdampf,
1	„	Stickstoff	„	3	„	„	„	2	„	Ammoniak.

Aus der Entdeckung von Gay-Lussac folgt demnach, dass die Anzahl der Atome, die in einem gegebenen Volum eines Gases enthalten sind, in einem einfachen Verhältniss stehen muss zu der Anzahl, die in einem gleichen Volum irgend eines anderen Gases enthalten sind (natürlich nur, wenn Temperatur und Druck gleich sind).

Als nächstliegende, und wie es scheint, einzig zulässige Hypothese, welche man sich über diesen Punkt bilden könne, stellte 1811 Amadeo Avogadro eine Ansicht auf, die jetzt allgemein angenommen ist [1]). Nach dieser enthalten gleiche Raumtheile aller Gase, einfacher wie zusammengesetzter, dieselbe Anzahl kleinster Theilchen oder Molekeln. Dieser Satz ist nicht nur in der Chemie anerkannt, sondern auch in der Physik; die bis jetzt ermittelten Thatsachen über die Natur des gasförmigen Zustandes haben den Physiker unabhängig zu derselben Ansicht geführt. Aus derselben folgt aber ferner, dass die kleinsten Theilchen oder Molekeln der oben besprochenen einfachen Gase nicht aus einzelnen Atomen bestehen, sondern eine Zusammenlagerung von wenigstens zwei derselben sind. Denn angenommen, ein gewisser Raumtheil Wasserstoff enthalte 100 solcher kleinsten Theilchen, so enthält derselbe Raumtheil Chlor dieselbe Anzahl; durch Vereinigung der zwei Gase erhalten wir aber zwei Raumtheile Chlorwasserstoff, in welchen folglich 200 Molekeln enthalten sein müssen, ein jedes derselben aber enthält Chlor und Wasserstoff und stets in demselben Verhältniss, oder ist nach Dalton's Theorie ein Atom eines jeden der zwei Elemente. Folglich hat sich bei der Bildung von Chlorwasserstoff jede Molekel Chlor und jedes

[1]) Journ. de phys. etc. par Delamétherie 73, juillet 1811, pag. 58 bis 76 et ibid. Febr. 1814. Vergleiche Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie etc., S. 20 etc.

Molekel Wasserstoff in zwei gleiche Theile getheilt. Zwei Raumtheile Wasserdampf enthalten, wie wir oben sahen, zwei Raumtheile Wasserstoff und einen Raumtheil Sauerstoff. Wenn wir hier wieder in einem Raumtheile 100 Molekeln annehmen, so ergiebt sich, dass bei Bildung von Wasser aus seinen Elementen jede Molekel Sauerstoff in zwei gleiche Theilchen gespalten wird. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass ein Atom das kleinste Theilchen eines Elementes ist, das in eine chemische Verbindung eintreten kann, eine Molekel dagegen die kleinste Menge irgend eines Körpers (Element oder Verbindung), die im freien Zustande auftritt[1]).

Die Ermittelung der relativen Grösse einer Molekel oder des Moleculargewichtes ist, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, eine einfache Aufgabe, wenn der Körper gasförmig oder leicht vergasbar ist. Man ermittelt dann, wie viel mal schwerer das Gas ist, als Wasserstoff, und erhält so sein Volumgewicht, welches mit zwei multiplicirt das Moleculargewicht giebt, denn das des Wasserstoffs ist zwei.

(32) In der Tafel der Elemente ist bei einem jeden ein gewisses Zeichen oder Symbol aufgeführt, zu welchem gewöhnlich die Anfangsbuchstaben der lateinischen oder griechischen Namen genommen werden. So ist das Zeichen für Sauerstoff (Oxygenium) O, für Wasserstoff (Hydrogenium) H, für Stickstoff (Nitrogenium) N, für Antimon (Stibium) Sb, für Blei (Plumbum) Pb, für Eisen (Ferrum) Fe, für Gold (Aurum) Au, für Kohlenstoff (Carbonium) C, für Wismuth (Bismuthum) Bi, für Zinn (Stannum) Sn, für Quecksilber (Hydrargyrum) Hg, für Silber (Argentum) Ag u. s. w. Diese chemischen Zeichen gelten aber nicht bloss für die Namen der Elemente, sondern sie drücken zugleich das Atomgewicht aus. O bedeutet daher nicht irgend eine beliebige Menge von Sauerstoff, sondern genau 15,96 Gewichtstheile oder ein Raumtheil, während H einen Gewichtstheil wie einen Raumtheil Wasserstoff bedeutet. Mit Hülfe dieser Zeichen lässt sich die Zusammensetzung irgend einer Verbindung einfach darstellen, indem man die Zeichen der darin enthaltenen Elemente neben einander schreibt, z. B.:

Wasserstoffchlorid . . .	HCl,	Wasserstoffjodid . . .	HJ,
Wasserstoffbromid . . .	HBr,	Quecksilberoxyd . . .	HgO.

Enthält eine Verbindung mehr als ein Atom eines Elementes, so hängt man die Zahl derselben rechts an das betreffende Zeichen an:

H_2O Wasser,
H_3N Ammoniak,
$KClO_3$ Kaliumchlorat.

---

[1]) Es muss hier erwähnt werden, dass die Molekeln einfacher Gase nicht immer zwei Atome enthalten. So bestehen beispielsweise die Molekeln des Phosphordampfes aus vier einfachen Atomen, die des Quecksilberdampfes dagegen aus einzelnen freien Atomen.

Sobald wir die Formel einer chemischen Verbindung kennen, so wissen wir auch ihre Zusammensetzung den Gewichtsverhältnissen nach. So bedeutet die Formel für Kaliumchlorat, dass es folgende Zusammensetzung hat:

		Gewichtstheile	oder in 100 Theilen
Kalium . .	K	= 39,04	31,92
Chlor . .	Cl	= 35,37	28,93
Sauerstoff .	3 O	= 47,88	39,15
		122,29	100,00

Um chemische Reactionen darzustellen, bedient man sich chemischer Gleichungen. Auf die eine Seite schreibt man die Zeichen oder Formeln der Körper, welche auf einander wirken, und verbindet, wenn es zwei oder mehrere sind, durch das Zeichen +, und auf der anderen Seite ordnet man die Producte in derselben Weise an. Wenn Quecksilberoxyd oder Kaliumchlorat erhitzt werden, so bildet sich Sauerstoff, was durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

$$HgO = Hg + O,$$
$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Die erste derselben drückt aus, dass man aus 215,76 Gewichtstheilen des Oxydes 199,8 Gewichtstheile Quecksilber und 15,96 Sauerstoff erhält, und die zweite, dass 122,29 Theile dieses Salzes beim Erhitzen in 74,41 (39,04 + 35,37) Kaliumchlorid und 47,88 Sauerstoff zerfallen.

Hiernach lässt sich also einfach berechnen, wie viel Sauerstoff aus irgend einer beliebigen Menge von Quecksilberoxyd oder Kaliumchlorat erhalten werden kann. In derselben Weise lässt sich, da man eine noch so verwickelte chemische Zersetzung durch eine Gleichung ausdrücken kann, leicht berechnen, wie viel irgend eines Productes aus einer gegebenen Menge eines bestimmten Körpers erhalten werden kann. Folgendes Beispiel möge dies verdeutlichen. Wenn man gelbes Blutlaugensalz, $K_4C_6N_6Fe$, mit Schwefelsäure, H_2SO_4, und etwas Wasser erhitzt, so erhält man reines Kohlenoxydgas, das häufig auf diese Weise dargestellt wird. Die Reaction, durch welche es sich bildet, ist eine sehr verwickelte, aber sie ist genau bekannt und stellt sich wie folgt dar:

$$K_4C_6N_6Fe + 6H_2SO_4 + 6H_2O =$$
$$6CO + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4,$$

d. h. neben Kohlenoxyd, das als Gas entweicht, bilden sich Kaliumsulfat, K_2SO_4, Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, und Eisensulfat, $FeSO_4$.

Ist demnach der Fall gegeben, dass man ein bestimmtes Gewicht Kohlenoxydgas darstellen will, so ist leicht auszurechnen, wie viel Blutlaugensalz dazu nöthig ist, denn die Gewichte berechnen sich aus obigen Formeln wie folgt:

Kohlenoxyd.			Blutlaugensalz.		
Kohlenstoff . . .	C	11,97	Kalium . . .	K_4	156,16
Sauerstoff . . .	O	15,96	Kohlenstoff . .	C_6	71,82
		27,93	Stickstoff . . .	N_6	84,06
			Eisen	Fe	55,90
					367,94

Die obige Gleichung zeigt nun, dass 367,94 Gewichtstheile Blutlaugensalz 167,58 Gewichtstheile Kohlenoxyd liefern, und hiernach wäre leicht zu finden, wie viel Blutlaugensalz nöthig ist, um ein bestimmtes Gewicht Kohlenoxydgas darzustellen; aber der Fall ist hiermit noch nicht erledigt. Das käufliche krystallisirte Blutlaugensalz ist nicht wasserfrei, sondern enthält, wie viele krystallisirte Salze, eine bestimmte Menge Wasser. Dieses Krystallisationswasser, wie es genannt wird, kann durch Erhitzen ausgetrieben werden, und die Krystalle zerfallen dann zu Pulver. Da aber, wie die Gleichung uns zeigt, eine gewisse Menge von Wasser an der Reaction Theil nimmt, so ist es unnöthig, das Salz erst wasserfrei zu machen, und da man weiss, dass das krystallisirte Salz die Formel $K_4C_6N_6Fe + 3H_2O$ hat, so addirt man einfach diese Wassermenge oder $3 \times 17{,}96$ zu 367,94 und erfährt so, dass man zur Gewinnung von 167,58 Gewichtstheilen Kohlenoxyd 421,82 Gewichtstheile des krystallisirten Salzes anwenden muss.

Da aber Gase fast immer dem Volum nach bestimmt werden, so ist es von grosser Wichtigkeit zu wissen, wie man dasselbe aus dem Gewichte berechnen kann. Dies ist ganz einfach; denn wenn wir das Volumgewicht des Gases (Seite 83) mit dem Gewichte eines Liters Wasserstoff vervielfachen, so finden wir, wie viel ein Liter des Gases wiegt. Ein Liter Wasserstoff wiegt nun bei 0^0 und einem Barometerstande von 760 mm 0,089578 g.

Ein Liter Kohlenoxyd wiegt daher

$$\frac{27{,}93}{2} \times 0{,}0896 = 1{,}251\,\text{g},$$

folglich nehmen 167,58 g den Raum von $\frac{167{,}58}{1{,}251}$ Liter ein, bei 0^0 und dem Druck von 760 mm. Hieraus kann man ferner leicht berechnen, welches das Volum bei irgend einer anderen Temperatur und anderem Drucke ist, wenn man sich erinnert, dass der Ausdehnungscoëfficient aller Gase sehr annähernd $^1/_{273}$ ist und das Volum sich umgekehrt verhält wie der Druck. Ist daher die Temperatur 17^0 und der Barometerstand 750 mm, so hat das Kohlenoxyd ein Volum von

$$v = \frac{167{,}58 \times (273 + 17) \times 760}{1{,}251 \times 273 \times 750}\ \text{Liter}.$$

Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichtes.

(33) Wir haben oben gesehen, dass die Dichtigkeit jeder Verbindung im Gaszustande die Hälfte seines Moleculargewichtes beträgt, woraus folgt, dass zur Bestimmung des Moleculargewichtes einer Substanz, nur die Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben im Gaszustande erforderlich ist. Diese Methode kann sowohl auf Substanzen, welche unter den gewöhnlichen Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck gasförmig sind, als auch auf solche angewendet werden, welche durch mässige Temperaturerhöhung in den Gaszustand übergehen, dagegen ist dieselbe selbstverständlich nicht anwendbar, wenn die Substanzen schwer zu verdampfen sind oder sich gar durch Erhitzen zersetzen. In letzterem Falle sind jedoch andere Methoden anwendbar, welche die Eigenschaften der Substanzen in verdünnten Lösungen ermitteln, Methoden, welche durchweg anwendbar sind, da fast alle chemischen Verbindungen in irgend einer Flüssigkeit löslich sind.

Für jede Klasse von Substanzen sind specielle Methoden in Anwendung gekommen, welche im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

I. Bestimmung des Moleculargewichtes von permanenten Gasen.

(34) Hierzu ist es nur erforderlich, das specifische Gewicht des Gases zu bestimmen, bei welcher Bestimmung in der Regel Luft als Einheit angenommen wird. Zur Ausführung wird ein Glasballon von 1 bis 10 Liter Inhalt evacuirt und gewogen. Bei der Wägung eines Körpers von grossem Volum ist der Auftrieb in der Luft in Betracht zu ziehen, welcher den zu wägenden Körper leichter erscheinen lässt, als er in der Wirklichkeit ist und welcher dem Gewichte der durch den Körper verdrängten Luft entspricht. Der Auftrieb in der Luft wird am einfachsten dadurch compensirt, dass man ein Gefäss von derselben Dimension und Form an den anderen Wagbalken aufhängt; letztere Anordnung beseitigt auch andere in Betracht zu ziehende Umstände, als Condensation von Wasserdampf an der Glasoberfläche u. a. m. Ist das Gewicht des evacuirten Gefässes bestimmt, so wird dasselbe mit dem reinen und trockenen Gase gefüllt, nachdem Temperatur und Druck beobachtet worden. Dann wird der Glasballon an die Wage gehängt und das Gewicht bestimmt. Hierbei ist eine Correction in Betracht zu ziehen, welche besonders bei der Gewichtsbestimmung leichter Gase von Bedeutung ist. Man hat nämlich gefunden, dass der Rauminhalt einer leeren Glaskugel merklich geringer ist, als derjenige derselben Kugel, wenn sie mit Gas bei Atmosphärendruck gefüllt wird.

Aus diesem Grunde verdrängt die Kugel weniger Luft im ersteren als wie im letzteren Falle. Die Differenz zwischen den corrigirten Gewichten der leeren und mit Gas gefüllten Kugel ist dem Gewichte (W) des gegebenen Gasvolums bei dem beobachteten Druck und Temperatur gleich. Dieselbe Kugel wird dann mit trockener, von Kohlensäure befreiter Luft gefüllt und das Gewicht eines gleichen Volums der letzteren (A) unter denselben Bedingungen bestimmt. Das specifische Gewicht des Gases, verglichen mit der Luft, ist dann gleich $\frac{W}{A}$. Da nun die Luft 14,39 mal schwerer ist, als Wasserstoff, und das Moleculargewicht eines Gases seine zweifache Dichte in Bezug auf Wasserstoff beträgt, so ist es nur nöthig, das specifische Gewicht des Gases mit $14{,}435 \cdot 2 = 28{,}87$ zu multipliciren, um das Moleculargewicht des betreffenden Gases zu erhalten.

Das Moleculargewicht des Wasserstoffes ergiebt sich also aus dem specif. Gewichte 0,06926 (bei 0°), multiplicirt mit $28{,}87 = 2$, das des Stickstoffes $0{,}9713 \cdot 28{,}87 = 28$, das des Sauerstoffes $1{,}10563 \cdot 28{,}87 = 32$.

Die nachfolgende Tabelle enthält die auf genannte Weise ermittelten Moleculargewichte einiger anderen Gase und Elemente, welche sich in den gasförmigen Zustand überführen lassen.

	Specif. Gewicht	Moleculargewicht	Molecularformel
Chlor	2,45 . 28,87	70,73	Cl_2
Brom	5,54 . 28,87	159,9	Br_2
Jod	8,72 . 28,87	251,7	J_2
Schwefel . .	2,23 . 28,87	64,4	S_2
Tellur . . .	6,08 . 28,87	162,1	Te_2
Selen	5,68 . 28,87	161,1	Se_2
Phosphor . .	4,35 . 28,87	125,6	P_4 [1])
Arsen . . .	10,2 . 28,87	294,5	As_4
Cadmium . .	3,94 . 28,87	113,7	Cd [1])
Quecksilber . .	6,98 . 28,87	201,5	Hg
Wasser . . .	0,622 . 28,87	17,99	
Chlorwasserstoff	1,259 . 28,87	36,34	
Ammoniak . .	0,597 . 28,87	17,24	

II. Moleculargewichtsbestimmungen von flüchtigen Flüssigkeiten und festen Körpern.

(35) Das specifische Gewicht des Dampfes einer flüssigen oder festen Verbindung kann auf zweierlei Art bestimmt werden, entweder durch Wägung des Dampfes, welcher ein bestimmtes Volum unter

[1]) Dass die Molecüle einfacher Gase nicht immer aus zwei Atomen und dass dieselben in Ausnahmefällen aus einzelnen Atomen bestehen können, wurde bereits Seite 83 erwähnt.

gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen einnimmt (Methode von Dumas), oder durch Messung des von dem Gase unter gegebenen Bedingungen ausgefüllten Volums bei bekanntem Gewicht des flüssigen oder festen Körpers (Gay-Lussac, Hofmann, Victor Meyer). Die Beschreibung dieser Methoden ist bereits in Band III dieses Lehrbuches ausgeführt. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit derselben für die anorganische Chemie und mit Berücksichtigung des Umstandes, dass dieser Zweig in Zukunft getrennt und unabhängig von dem organischen Theile des Lehrbuches bearbeitet wird, mögen die Methoden auch an dieser Stelle Platz finden.

Methode von Dumas.

Ein leichter Glasballon von 200 bis 300 ccm Inhalt, dessen Hals in eine gebogene Spitze ausgezogen ist, Fig. 23, wird mit trockener Luft gefüllt, sorgfältig gewogen und die Temperatur im Wagekasten beobachtet. Man bringt sodann, je nach der Grösse des Ballons, so viel der Substanz hinein, dass der Dampf derselben mehr als genügend ist, die Luft vollständig auszutreiben, und erhitzt ihn in einem eisernen Gefässe, welches je nach der Flüchtigkeit des Körpers mit Wasser, Oel oder Paraffin gefüllt ist, Fig. 24, auf eine seinen Siedepunkt wenigstens 30 bis 50° übersteigende Temperatur; der Grund hierfür ist, dass die meisten Dämpfe erst bei einer ziemlich weit von dem Kochpunkte abliegenden Temperatur genauer den Gesetzen der Ausdehnung und des Druckes für Gase folgen. Wenn kein Dampf mehr aus der Spitze austritt, was man durch eine in die Nähe gehaltene Flamme leicht ermitteln kann, erhitzt man die nur wenig aus dem Bade hervorragende capillare Spitze, um die etwa condensirte Flüssigkeit zu verflüchtigen und schmilzt mit der Löthrohrflamme zu; zugleich liest man die Temperatur ab auf einem Thermometer, welches möglichst nahe beim Ballon in der Höhe seines Mittelpunktes angebracht ist. Der Ballon wird nun herausgenommen, gut gereinigt und nach dem Er-

Fig. 23.

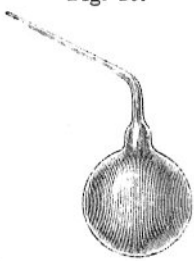
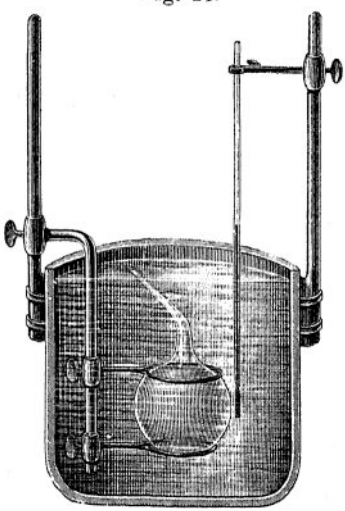


Fig. 24.



kalten wieder gewogen. Es ist jetzt nur noch erforderlich, seinen Rauminhalt zu bestimmen; zu diesem Zwecke bricht man die Spitze unter Quecksilber ab, welches, wenn der Versuch gelungen ist, den Ballon vollständig bis auf die geringe Menge der condensirten Flüssigkeit füllt. Das Volum der letzteren ist so gering, dass man es in den meisten Fällen vernachlässigen kann. Will man es nicht thun, so lässt man die Flüssigkeit in die Spitze aufsteigen und verdrängt sie durch eingegossenes Quecksilber. Sollte der Dampf nicht vollständig die Luft verdrängt haben, so lässt man die Luftblase in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre eindringen und bestimmt das Volum.

Um das Volum des Quecksilbers, welches den Ballon füllt, zu bestimmen, leert man dasselbe in einen engen, graduirten Cylinder oder wägt es in einer tarirten Schale, worauf man das Gewicht in Grammen durch 13,59, sein specifisches Gewicht, theilt.

Die Berechnung ist sehr einfach, besonders wenn keine Luft zurückgeblieben ist, was man übrigens leicht vermeiden kann, indem man nicht zu wenig der Substanz in den Ballon bringt.

Bezeichnen wir die Ergebnisse des Versuches:

Gewicht des Ballons mit Luft bei $t^0 = g$,
Gewicht des Ballons mit Dampf bei $T^0 = G$,
Rauminhalt des Ballons $= C$,

so finden wir das Gewicht des luftleeren Ballons, da 1 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck 0,001293 wiegt, durch folgende Rechnung, wobei der Barometerstand unberücksichtigt bleibt, der sich während der Dauer des Versuches nicht, oder nur unmerklich ändert. Das Gewicht der Luft im Ballon ist:

$$\frac{C \times 0{,}001293}{1 + 0{,}003665 \times t} = x.$$

Der luftleere Ballon wiegt daher $g - x$, und der Dampf folglich $G - (g - x) = y$. Wir müssen nun finden, wie viel ein gleiches Volum Luft bei derselben Temperatur wiegt; deshalb ergiebt sich nach der Gleichung:

$$\frac{C \times 0{,}001293}{1 + 0{,}003665 \times T} = z.$$

Die Dampfdichte ist demnach:

$$D = \frac{y}{z}.$$

Die Berechnung wird wesentlich vereinfacht, wenn man sich einer Tabelle bedient, welche das Gewicht von 1 ccm Luft bei verschiedenen Temperaturen angiebt; die folgende ist für die meisten Zwecke ausreichend und ist hier angeführt, weil sie auch die Berechnung der nach anderen Methoden bestimmten Dampfdichte erleichtert; sie giebt

die Werthe von 10 zu 10°; die dazwischen liegenden kann man leicht durch Interpolation finden:

t^0	n	t^0	n	t^0	n
0	0,001293	110	0,000921	220	0,000715
10	0,001248	120	0,000898	230	0,000701
20	0,001205	130	0,000876	240	0,000688
30	0,001165	140	0,000854	250	0,000674
40	0,001128	150	0,000834	260	0,000662
50	0,001093	160	0,000815	270	0,000650
60	0,001060	170	0,000796	280	0,000638
70	0,001029	180	0,000779	290	0,000626
80	0,001000	190	0,000762	300	0,000616
90	0,000972	200	0,000746	310	0,000605
100	0,000946	210	0,000730	320	0,000595

Mit Benutzung dieser Tabelle kann man obige Gleichungen zu der folgenden zusammenziehen:

$$D = \frac{G - g + Cn\,t}{Cn\,T}.$$

Folgendes Beispiel mag zeigen, innerhalb welcher Grenzen man die Dampfdichte, im Vergleich zu dem theoretischen Werthe, bestimmen kann.

Der flüchtige Kohlenwasserstoff aus der Paraffinreihe, Hexan, C_6H_{14}, dessen Analyse gegeben wurde, lieferte folgende Resultate:

$$g = 23{,}449,$$
$$t = 15{,}5^0,$$
$$G = 23{,}720,$$
$$T = 110^0,$$
$$C = 178 \text{ ccm}.$$

Die Dampfdichte berechnet sich daraus zu 2,986, während die Formel 2,979 verlangt.

Bei Gay-Lussac's Methode benutzt man eine möglichst dünnwandige, nicht zu weite, calibrirte und graduirte Glasröhre C, Fig. 25, welche mit Quecksilber gefüllt ist und in einem mit demselben Metall gefüllten Eisengefässe sich befindet. Die in einem möglichst kleinen und dünn ausgeblasenen Glaskügelchen (Fig. 26) enthaltene Substanz lässt man in der engen Glocke aufsteigen und umgiebt dieselbe mit einem weiten Glascylinder, der an beiden Seiten offen ist und welcher mit Wasser gefüllt wird. Man erhitzt nun die eiserne Wanne mit einer Gaslampe oder auf einem Oefchen. Durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung wird das zugeschmolzene dünne Kügelchen zersprengt und die Flüssigkeit bei steigender Temperatur in Dampf ver-

wandelt. Um gleichmässige Erwärmung zu erzielen, wird das Wasser im Cylinder durch den Rührer *p m n* fortwährend in Bewegung erhalten. Sowie die Temperatur den Punkt erreicht hat, bei dem man die Beobachtung anstellen will, liest man das Volum des Dampfes und die Temperatur des Wassers ab und beobachtet den Barometerstand, sowie die Temperatur der Luft und ferner den Unterschied zwischen dem Stand des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb der Glocke. Bei einer solchen Bestimmung der Dampfdichte einer organischen Verbindung, des Pentans, erhielt man folgende Werthe:

Fig. 25.

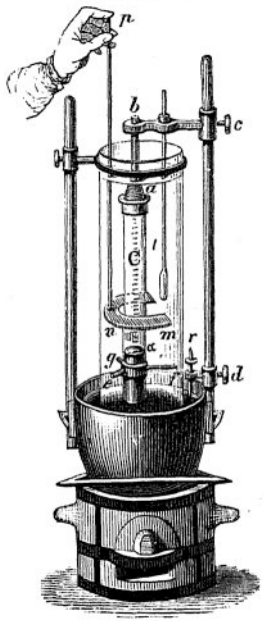


Fig. 26.

Gewicht des Pentans	0,1010,
Temperatur der Luft	16°,
Temperatur des Dampfes . . .	91°,
Volum des Dampfes	59,5 ccm,
Barometerstand	752 mm,
Unterschied d. Quecksilberhöhen	220 mm.

Der Druck, unter welchem sich der Dampf befand, war folglich gleich dem einer 752 mm hohen Quecksilbersäule von 16° minus des einer 220 mm hohen, die eine Temperatur von 91° hatte. Um diese zwei Druckhöhen von einander abziehen zu können, müssen sie auf gleiche Temperatur reducirt werden. Der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers für 1° ist 0,00018. Beide Quecksilberhöhen werden daher bei 0°:

$$\frac{752}{1 + (0{,}00018 \times 16)} = 749{,}9,$$

$$\frac{220}{1 + (0{,}00018 \times 91)} = 216{,}4.$$

Der auf dem Dampf lastende Druck ist folglich:

$$749{,}9 - 216{,}4 = 533{,}5.$$

Unter denselben Umständen wiegt ein gleiches Volum Luft:

$$\frac{0{,}001293 \times 59{,}5 \times 533{,}5}{760 \times 1 + (0{,}003665 \times 91)} = 0{,}0405.$$

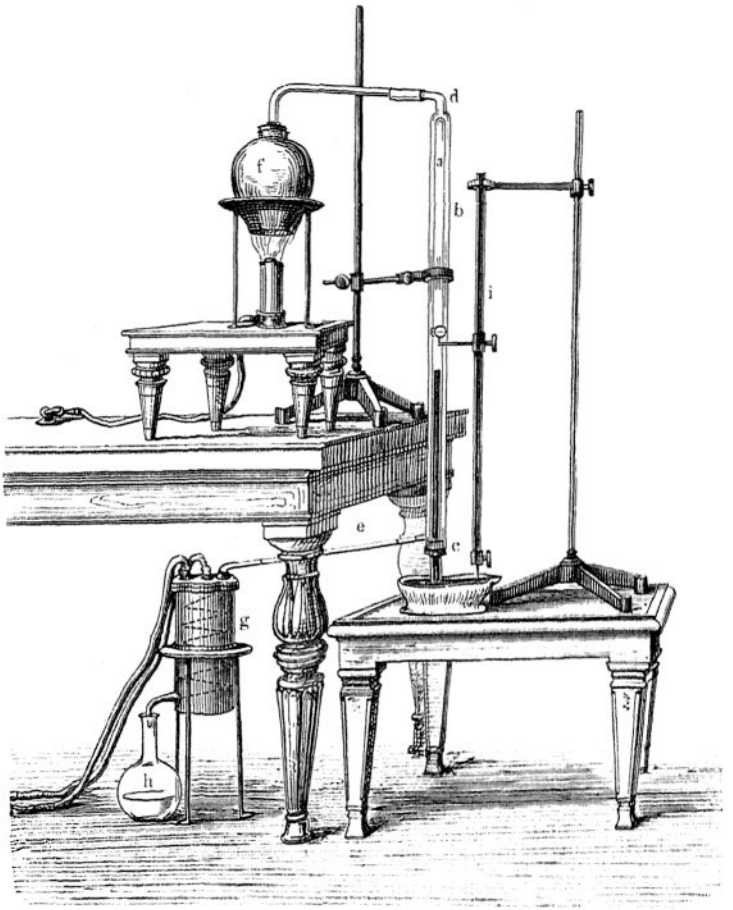
Die Dampfdichte des Pentans ist folglich:

$$\frac{0{,}101}{0{,}0405} = 2{,}493,$$

welches mit dem theoretischen Werthe 2,494 gut stimmt.

Die Methode von Gay-Lussac hat den grossen Vorzug, dass sie nur eine sehr geringe Menge Substanz erfordert. Ferner kann man wiederholt verschiedene Bestimmungen bei irgend einer unter 100° liegenden Temperatur machen. Dagegen ist sie für höher siedende Substanzen nicht besonders geeignet; man muss dann den Cylinder mit

Fig. 27.



Oel, Paraffin u. s. w. füllen, deren gleichmässige Erhitzung fast unmöglich ist; ausserdem treten dann reichlich giftige Quecksilberdämpfe auf, wodurch die Methode sehr lästig wird. Um dies zu vermeiden, hat Natanson[1]) ein Luftbad construirt, mit welchem bloss der obere Theil der Röhre erhitzt wird; aber die von ihm beschriebene Modification ist nie in allgemeine Aufnahme gekommen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 98, 301.

Hofmann[1]) that den glücklichen Griff, indem er die Messröhre des Gay-Lussac'schen Apparates durch eine weite Barometerröhre ersetzte, welche durch den Dampf einer constant siedenden Flüssigkeit erhitzt wird. Sein Apparat ist in Fig. 27 dargestellt; das graduirte, etwa 1 m lange Barometerrohr *a* wird mit reinem trockenen Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Um dasselbe wird der Glasmantel *b* geschoben, welcher durch den dicht schliessenden Kork abgesperrt ist. In den Mantel mündet oben die Röhre *d* zum Zuleiten des Dampfes, welcher unten durch *e* entweicht, und, wenn nöthig, im Kühlapparate *g* condensirt wird. Mit der zu untersuchenden Substanz füllt man ein kleines Fläschchen, das mit einem luftdichten Stopfen versehen ist und etwa 0,05 bis 0,1 ccm hält (Fig. 28). Man lässt es über das Quecksilber in die Barometerleere aufsteigen, wo bei leicht flüchtigen Substanzen der Stopfen gewöhnlich von selbst herausspringt, sonst aber beim Erwärmen, welches durch einen lebhaften Dampfstrom geschieht, der in dem Kupferkessel *f* entwickelt wird. Die Messröhre wird bald auf eine constante Temperatur gebracht, und sobald das Niveau des Quecksilbers sich nicht mehr ändert, liest man das Volum des Dampfes und die Höhe des Quecksilbers mit dem Pendelkathetometer *i* ab.

Fig. 28.

Als Heizflüssigkeit kann in vielen Fällen Wasser angewandt werden, denn da die Verdampfung der Substanz unter sehr vermindertem Druck stattfindet, so verflüchtigen sich Körper, deren Siedepunkt nicht 182° übersteigt, vollständig bei 100°, wenn man nicht zu viel Substanz anwendet[2]). Um eine höhere Temperatur zu erzielen, hat Hofmann die folgenden Körper vorgeschlagen:

	Siedepunkt
Anilin	181,5°
Toluidin	202°
Aethylbenzoat	212°
Amylbenzoat	261°

Natürlich kann man statt derselben andere Substanzen anwenden, wenn deren Siedepunkte nicht zu nahe bei dem des Quecksilbers liegen.

Die Berechnung geschieht wie bei Gay-Lussac's Methode; da aber der untere Theil der Quecksilbersäule nicht vom Dampfe umspült ist, so sind natürlich zwei Rechnungen nöthig, um die Höhe derselben auf 0° zu reduciren. Ferner muss, wenn bei höherer Temperatur gearbeitet wird, die Spannkraft des Quecksilberdampfes berücksichtigt werden, wobei man sich der bekannten Tabelle von Regnault[3]) be-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 198. — [2]) Schröder, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 472. — [3]) Mém. Acad. 1862, **26**, 506; Jahresber. 1860, S. 40.

dient. Wir geben daraus den folgenden Auszug, welcher für die meisten Fälle genügend ist:

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
160°	5,90 mm	220°	34,70 mm
170	8,09	230	45,35
180	11,00	240	58,82
190	14,84	250	75,75
200	19,90	260	96,73
210	26,35	270	123,01

Eine weitere grosse Verbesserung, welche Hofmann[1]) eingeführt hat, besteht darin, statt der graduirten und calibrirten Röhren nicht mit einer Theilung versehene anzuwenden. Erstere sind nämlich nicht nur kostspielig, sondern auch, wie alle Glasgefässe, auf welchen eine Theilung eingeritzt oder geätzt ist, sehr geneigt, bei einer plötzlichen Temperaturveränderung viel leichter zu springen, als solche mit unversehrter Oberfläche. Er benutzt daher eine möglichst cylindrische Röhre, und stellt, sobald die Quecksilbersäule während des Erhitzens stationär geworden ist, das Pendelkathetometer ein, lässt dann erkalten und klebt, nach Entfernung des Glasmantels, der Einstellung entsprechend, einen Papierstreifen auf die Röhre. Nachdem das Volum des Dampfes so bestimmt ist, füllt man die Röhre bis zur Marke mit Quecksilber, welches man dann auf einer Wage, die noch 0,5 g angiebt, wägt und daraus das Volum in Cubikcentimetern berechnet.

Bei dem oben beschriebenen Apparate müssen, wie wir gesehen haben, zwei Berechnungen vorgenommen werden, um die Höhe der Quecksilbersäule bei 0° zu erhalten. Hierbei wird aber ein Fehler begangen, denn das nicht von Dampf umspülte Quecksilber hat keine einheitliche Temperatur; dieselbe ist in der Nähe des Korkes offenbar höher, als die der Luft. Dieser Fehler fällt zwar bei nicht zu hoher Temperatur wenig ins Gewicht, kann sich aber bei hochsiedenden Flüssigkeiten bemerkbar machen. Um ihn zu vermeiden, schlug Wichelhaus[2]) vor, das Gefässbarometer Hofmann's durch ein Heberbarometer zu ersetzen. Der Apparat wird aber dadurch minder einfach und leichter zerbrechlich; ferner wird dadurch der Mantel länger, und folglich eine grössere Menge Dampf verbraucht, um eine constante Temperatur zu erzeugen. Ein anderer Uebelstand, welcher dem Heberbarometer anhaftet, ist der, dass es nur einen Versuch anzustellen erlaubt, da beim Erkalten Luft in das Vacuum eintritt, während man mit dem Gefässbarometer das Volum des Dampfes nicht nur wiederholt, sondern auch bei verschiedener Temperatur bestimmen kann.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1304. — [2]) Ibid. 3, 166.

Hofmann hat daher seinen Apparat dahin verändert, dass er, wie Wichelhaus, den Mantel in das Quecksilber der Wanne eintauchen lässt. In einer Entfernung von 2 bis 3 cm vom Quecksilberspiegel ist ein Röhrchen an den Mantel geschmolzen, durch welches der überschüssige Dampf und die unten condensirte Flüssigkeit entweichen können.

Dieselben Vortheile erreichte er noch auf eine andere, sehr einfache Weise. Die Barometerröhre steht auf einer dicken, auf dem Boden der Wanne liegenden Kautschukplatte, welche auf eine Eisenscheibe gekittet ist; letztere ist mit einem Griff versehen, der über das Quecksilber hervorragt. Auf der einen Seite der Platte ist eine Rinne eingeschnitten, durch welche das Quecksilber der Röhre mit dem der Wanne in Verbindung steht. Wenn der Dampf durch den Mantel streicht, welcher nur 40 cm länger als das Vacuum zu sein braucht, so fliesst das verdrängte Metall in die Wanne. Sobald das Volum des Dampfes constant geworden ist, verschiebt man die Kautschukplatte so, dass sich die Mündung der Röhre durch die Unterlage schliesst, wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem der Wanne vollständig getrennt ist. Dies geschieht durch den Griff, da beim Eintauchen der Finger in die Wanne der Spiegel des Quecksilbers sich darin, sowie in der Röhre, erhöhen würde. Nachdem man das Kathetometer eingestellt hat, lässt man erkalten, bestimmt dann die Höhe der Quecksilbersäule bei der Lufttemperatur, und verfährt dann weiter wie schon beschrieben.

Weitere Modificationen sind von J. W. Brühl[1]), C. Engler[2]), sowie von Muir und Sugiura[3]) vorgeschlagen worden.

Da die Körper, deren Dampf man zur Erzeugung von höherer Temperatur als die des Siedepunktes von Anilin benutzte, meistens kostspielig sind, so erscheint es wünschenswerth, möglichst kleine Mengen anzuwenden.

Dies gelingt nach Hofmann ohne Schwierigkeit, wenn man den Dampf von unten in den Mantel eintreten lässt und Sorge dafür trägt, dass die sich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfliesst.

Man erreicht dies dadurch, dass man den Kork des Kolbens und den des Mantels doppelt durchbohrt und von den beiden, die Verbindung herstellenden Glasröhren, die für die Zufuhr des Dampfes bestimmte 4 bis 5 cm über dem Korke des Mantels endigen lässt, während die, durch welche die condensirte Flüssigkeit in den Kolben zurückfliesst, gerade über dem Korke des Mantels anfängt und beinahe auf den Boden des Kolbens herabreicht. Mit 100 bis 150 ccm Flüssigkeit kann man so in 20 bis 25 Minuten eine constante Temperatur erzielen.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1364 und **12**, 197. — [2]) Ibid. 1419. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1877, **2**, 140.

Wenn man häufig solche Bestimmungen zu machen hat, empfiehlt es sich, die Verbindung des kupfernen Siedekolbens mit dem Mantel in Metall herzustellen. Zu diesem Zwecke ist die Barometerröhre mit einer 15 cm langen Kupferhülse umfangen, deren oberer Theil, in den der Mantel passt, 4,5 cm weit ist, während der untere, mit dem man die Röhre in einem Kork befestigt, eine Weite von 3 cm hat. In die Cylinderwand der Hülse sind die zwei Röhren eingelöthet, welche die Verbindung zwischen Mantel und Siedekolben herstellen; sie sitzen in einer Kupferscheibe, die mit Ueberfangsschraube auf die Flansche des Kolbens aufgepresst wird; die Dichtung wird mit Pappe hergestellt, welche nach dem Auseinandernehmen des Apparates jedesmal erneuert werden muss.

Ein grosser Vortheil dieser Vorrichtung ist, dass man den Apparat vorwärmen kann, indem man die Röhre, durch die der Dampf einströmt, mit einem Hahn versieht, den man beim Erhitzen des Kolbens verschliesst. Die erwärmte Flüssigkeit wird so in den Raum zwischen Mantel und Röhre getrieben; sobald ihre Temperatur bis nahe zum Siedepunkte gestiegen ist, öffnet man den Hahn; die Flüssigkeit steigt bald zurück und die Bestimmung des Volumgewichtes kann nun vorgenommen werden.

Als Beispiel für die Berechnung nach Hofmann's Methode wollen wir Aethylpropinyläther, C_5H_8O, nehmen:

Gewicht der Substanz	0,0518	$= S$,
Volum des Dampfes	52,5 ccm	$= V$,
Temperatur des Dampfes . . .	100°	$= T$,
Temperatur der Luft	15°	$= t$,
Barometerstand	752,5 mm	$= H$,
Höhe der Quecksilbersäule . .	484 mm	$= h$,
Reducirter Druck	275 mm	$= h'$.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte nach folgender Formel:

$$\frac{S \times 760 \times (273 + T)}{0{,}001293 \times 273 \times V + h'} = D.$$

Gefunden	Berechnet
2,895,	2,909.

Hofmann's Methode verdrängte bald die älteren fast gänzlich; nur für hochsiedende Körper musste das Verfahren von Dumas, welches von Troost und Deville[1]) sowie von Bunsen[2]) weiter ausgearbeitet wurde, beibehalten werden. Da aber bei demselben der grösste Theil der Substanz, wenigstens 3 g, gewöhnlich aber mehr, verloren geht, so scheute man sich, es bei werthvollen Präparaten, welche man mit Mühe hergestellt und gereinigt hatte, anzuwenden.

[1]) Ann. chim. phys. (3) 58, 257. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 141, 273.

Um dem Uebelstande abzuhelfen, ist vorgeschlagen worden, den entweichenden Dampf durch eine besondere Vorrichtung wieder zu verdichten; aber hierdurch geht gerade der Hauptvorzug der Methode, ihre grosse Einfachheit, verloren.

Habermann[1]) hat einen anderen Vorschlag gemacht; er verbindet die Spitze des Ballons mit Bunsen's Filterpumpe, um ein Vacuum zu erzeugen, wobei natürlich die Substanz, wie in Hofmann's Apparat, weit unter dem Siedepunkte verdampft. Bei dieser Methode wird weniger als 1 g Substanz verbraucht, und diese lässt sich in einem zwischen dem Ballon und der Pumpe eingeschalteten Kugelröhrchen wieder verdichten. Habermann hat jedoch mit diesem Verfahren nur das Volumgewicht der Dämpfe von Körpern, welche nicht über 250° sieden, bestimmt.

Dagegen hat Victor Meyer[2]) eine Methode ausgearbeitet, mit der man, ohne mehr Substanz, als bei den Methoden von Gay-Lussac oder Hofmann anwenden zu müssen, die Dampfdichte hochsiedender Körper bei 448°, dem Kochpunkte des Schwefels, bestimmen kann. Als Sperrflüssigkeit benutzt er die leicht schmelzbare Wood'sche Legirung und zur Ausführung des Versuches eine Kugelröhre, welche in den Figuren 28 und 29 dargestellt ist; das Princip seiner Methode ist folgendes. Er verdampft etwa 50 mg der Substanz in dem mit der Sperrflüssigkeit ganz gefüllten Gefässe und bestimmt aus dem Gewichte der ausgeflossenen Legirung das Volum des Dampfes[3]).

Fig. 28.

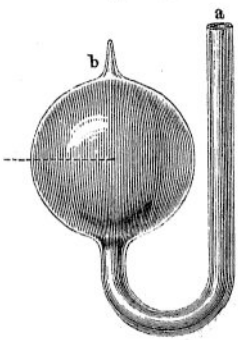
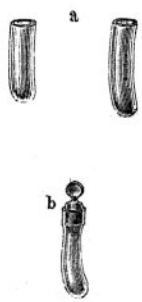


Fig. 29.



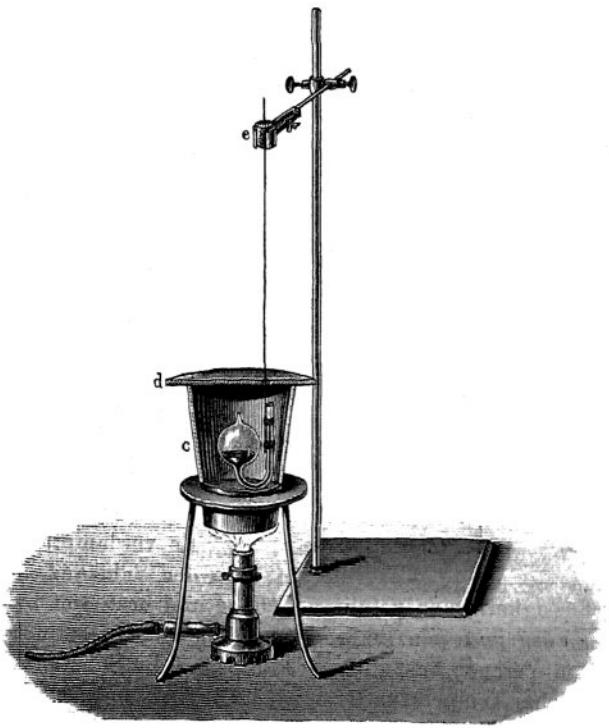
Um den Versuch auszuführen, wägt man die Substanz, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur starr ist, in kleinen, kurzen Glasröhrchen, welche an einem Ende zugeschmolzen sind, oder bei Flüssigkeiten in kleinen Stöpselgläschen, welche sich von denen von Hofmann angewandten dadurch unterscheiden, dass sie schwach gekrümmt sind. Auch die offenen Eimerchen haben eine solche Krümmung, um sie leichter in die Kugelröhre einführen zu können. Der Apparat wird auf einer grösseren Wage bis auf Decigramme gewogen und dann mit

---

[1]) Liebig's Ann. **187**, 341. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1216. — [3]) Versuche in ähnlicher Richtung für niedrigere Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit sind schon früher angestellt worden; Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **1**, 10; Wertheim, ibid. **123**, 173; **127**, 81; **130**, 269; Watts, Laboratory **1**, 225.

der auf 100° erhitzten reinen Legirung durch *a* gefüllt, wobei die Spitze der Capillarröhre offen ist. Man schmilzt dann letztere zu und hängt den Apparat mit einem Drahthalter, Fig. 30, in verticaler Stellung in siedendes Wasser, das am besten in einem Blechgefässe enthalten ist, zieht ihn nach einigen Minuten heraus, nimmt den bei *a* aufschwimmenden Wassertropfen, sowie die überragende Metallkuppe mit etwas Fliesspapier weg, trocknet den Apparat und wägt ihn, so lange er noch warm ist, da er nach dem vollständigen Er-

Fig. 30.



kalten, was etwa $^3/_4$ Stunden dauern kann, durch die Ausdehnung des Metalles springen würde.

Das Erhitzen im Schwefeldampfe geschieht in einem gusseisernen Tiegel von etwa 400 ccm Rauminhalt, Fig. 30, welcher mit einem Deckel lose verschlossen ist. Der Tiegel, der 120 bis 130 g Schwefel enthält, wird mit einem guten Vierbrenner erhitzt; nach etwa 20 Minuten ist der Schwefel in lebhaftem Kochen begriffen und ein prasselnder Dampfstrom tritt zwischen Tiegel und Deckel aus, welcher sich natürlich an der Luft entzündet, weshalb man den Versuch unter einem guten Abzug anstellen muss. Das Kochen wird vier Minuten fortgesetzt,

der Brenner dann ausgelöscht und die Kugelröhre aus dem Tiegel gehoben, wobei man in dem Augenblicke das Niveau des Metalles in der Röhre markirt, wo es das in der Kugel überragt; dieses geschieht am einfachsten, indem man den Punkt der Röhre mit einem Glasstäbchen berührt, an welches ein Tröpfchen Siegellack angeschmolzen ist. Wenn der Apparat etwas erkaltet ist, reinigt man ihn mit Fliesspapier von etwa anhängenden Metalltheilchen, nimmt ihn vom Drahthalter ab und wägt wieder. Ueber die genaueren Einzelheiten des Verfahrens müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Zur Berechnung der Dampfdichte dient folgende Formel[1]):

$$D = \frac{S \times 760\ (1 + 0{,}003665 \times 448)}{0{,}001293\ [P + \frac{2}{3}p] \left[\left(\frac{a}{9{,}608} + \frac{q}{13{,}6}\right)(1 + 346{,}2 \times 0{,}0000303 - \frac{r}{9{,}158}\right]}.$$

Zieht man die Constanten zusammen, so ergiebt sich die Gleichung:

$$D = \frac{S \times 1543500}{[P + \frac{2}{3}p]\left[\left(\frac{a}{9{,}608} + q \times 0{,}07\right) 1{,}01 - \frac{r}{9{,}158}\right]}.$$

In diesen Formeln bedeutet:

S = Gewicht der Substanz,
P = Barometerstand auf 0^0 reducirt,
p = Druck der Metallsäule, welche $^2/_3$ des Quecksilbers ist,
a = Angewandte Legirung,
9,608 = Specifisches Gewicht der Legirung bei 100^0,
9,158 = Dasselbe bei 448^0,
q = Gewicht des Quecksilbers, welches das Eimerchen fasst,
r = Gewicht der zurückgebliebenen Legirung.

Da das Eimerchen sehr klein ist, so kann q vernachlässigt werden. So ergab die Dampfdichtebestimmung des Methylanthracens, welches höher als Quecksilber siedet, folgende Resultate:

S = 0,0360 P = 722,5 mm
a = 283,3 p = 34,0 mm.
r = 168,9

Gefunden:	Berechnet:
6,57	6,63

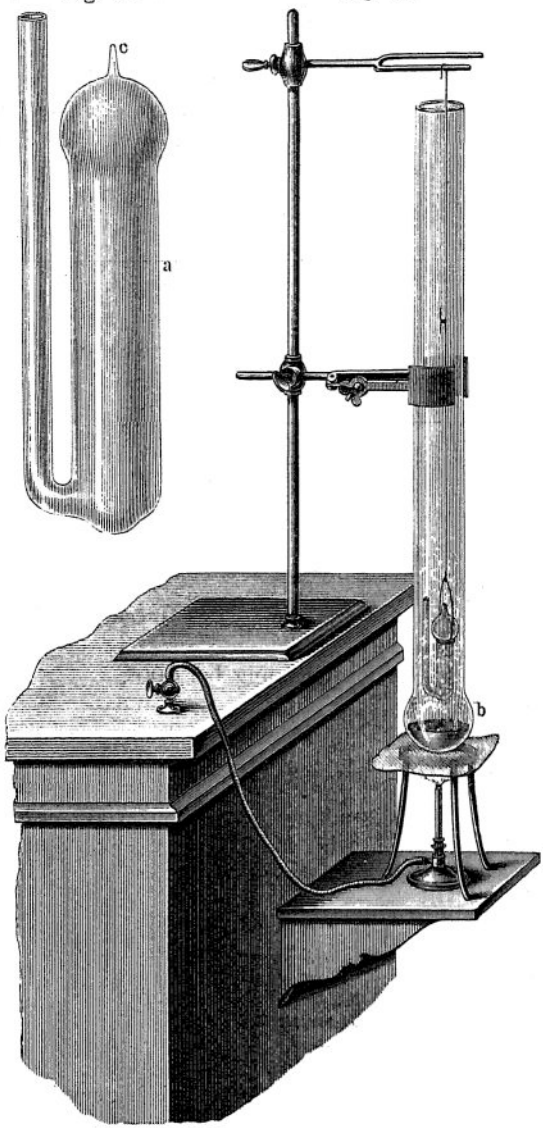
Um nach dieser Methode auch die Dampfdichte niedriger siedender Körper unter Anwendung von Quecksilber zu bestimmen, hat V. Meyer[2]) eine Vorrichtung beschrieben, welche die Ausführung der Bestimmung des Moleculargewichtes zu einer äusserst einfachen und

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2070. — [2]) Ibid. 10, 2068.

bequemen Operation macht. Das Gefäss, in welches die Substanz und das Quecksilber kommt, ist in Fig 31 abgebildet; es ist aus dünnem Glas angefertigt und fasst ungefähr 35 ccm. Die Füllung desselben geschieht ähnlich, wie bei der vorher beschriebenen Methode, aber bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher es auch gewogen wird. Man hängt es dann an einem dünnen Drahte vertical in dem Siedekolben, Fig. 32, auf, welcher wegen seiner Höhe keiner Kühlvorrichtung bedarf, und erhitzt je nach dem Siedepunkte mit Wasser, Anilin oder höher siedenden Substanzen. Wenn längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfliesst, so nimmt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn wieder nach dem Erkalten. Um aber den Ueberdruck im Schenkelrohr zu bestimmen, öffnet man die Capillare und füllt durch Neigen das engere Rohr ganz mit Quecksilber und markirt nun in der weiteren Röhre den Stand desselben.

Fig. 31.

Fig. 32.



Zur Berechnung sind die folgenden Daten erforderlich:

S = Gewicht der Substanz,
T = Temperatur des Dampfes,
t = Temperatur der Luft,

P = Barometerstand auf 0^0 reducirt,
p = Ueberdruck im Schenkelrohr,
s = Tension des Quecksilberdampfes,
a = Gewicht des angewandten Quecksilbers,
r = Gewicht des zurückbleibenden Quecksilbers,
q = Gewicht des Quecksilbers, welches das Fläschchen oder Eimerchen fasst.

Letztere Zahl ist nur bei sehr genauen Bestimmungen erforderlich. Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$\frac{S \times 760\,(1 + 0{,}003665\,T)\;13{,}59}{(P+p-s)\,0{,}001293\,[(a+q)\,(1+0{,}0000303\,\{T-t\}) - r\,(1+0{,}00018\,\{T-t\})]\,(1+0{,}00018\,t)}.$$

13,59 ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0,
0,0000303 der Ausdehnungscoëfficient des Glases,
0,00018 der des Quecksilbers, welcher bei Temperaturen über 240 zu 0,00019 zu setzen ist.

Die Constanten in obiger Formel zusammengezogen ergeben:

$$\frac{760 \times 13{,}59}{0{,}001293} = 7988000.$$

Die Dampftemperatur braucht beim Versuche nicht festgestellt zu werden; aber man muss für Körper, deren Siedepunkte sich dem des Quecksilbers nähern, eine besondere Bestimmung machen. Naumann hat nämlich gefunden, dass die Siedepunkte von Gemengen nicht mit einander mischbarer Flüssigkeiten eine nicht unerhebliche Abweichung von dem der einzelnen Körper zeigen. Meyer stellte durch Versuche fest, dass in seinem Apparate der Dampf des Amylbenzoats die Temperatur 253^0 zeigt, während die von Diphenylamin, welches bei 310^0 siedet, in Gegenwart von Quecksilber zu 290^0 zu setzen ist.

Die Dampfdichte der Benzoësäure, $C_6H_6O_2$, wurde nach diesem Verfahren in Diphenylamindampf mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

S = 0,0603, p = 21 mm,
a = 471,7 g, T = 290^0,
r = 66,4 g, t = $15{,}2^0$,
q = 1 g, s = 165,7 mm.
P = 726 mm,

	Gefunden:	Berechnet:
D	4,20	4,22

V. und C. Meyer [1]) haben noch ein Verfahren beschrieben, mit dem man die Dampfdichte leicht flüchtiger, sowie sehr schwer

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2253.

flüchtiger Körper einfach ermitteln kann, und welches sich ganz besonders eignet für solche, welche über 448° sieden, oder solche, die Quecksilber oder Wood's Legirung angreifen. Die Versuchstemperatur braucht dabei nicht bekannt zu sein, da das Volum des Dampfes in Gestalt eines ihm gleichen Volums Luft bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wird.

Fig. 33.

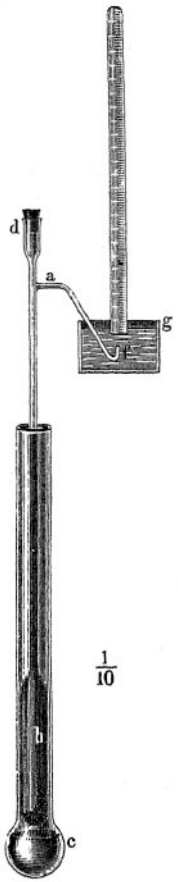
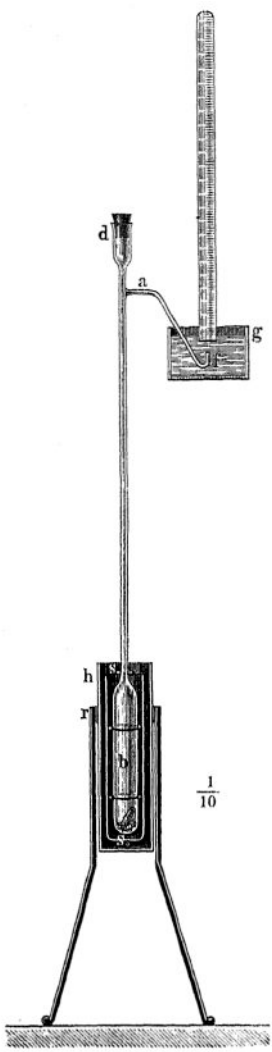


Fig. 34.



Der Apparat ist in Fig. 33 dargestellt; er besteht aus dem schon erwähnten Siedekolben, in welchen man das Glasgefäss *b*, welches etwa 100 ccm fasst, einhängt; an dasselbe ist ein Glasrohr von 600 mm Länge angeschmolzen, welches mit einem Kautschukstopfen verschlossen werden kann und das oben mit einer kurzen Gasentbindungsröhre *a* versehen ist.

Die Heizflüssigkeiten sind die schon angeführten. Muss man über 310° arbeiten, so bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei, Fig. 34, das man auf eine unbestimmte, aber für die vollständige Vergasung der Substanz genügend hohe Temperatur erhitzt. Man prüft dieses leicht auf die Weise, dass man eine kleine Probe des Körpers in einem dünnwandigen Probirröhrchen oben in das Bleibad taucht und zusieht, ob er rasch und lebhaft kocht.

Man beginnt den Versuch, indem man das Gefäss *b*, auf dessen Boden sich etwas Asbest befindet, ohne Substanz in dem Siede-

kolben oder Bleibad erhitzt, wobei er geschlossen ist und die Entbindungsröhre in die mit Wasser gefüllte Wanne taucht. Sobald die Temperatur constant geworden ist und also keine Luftblasen mehr durch das Wasser entweichen, lüftet man den Stopfen und lässt die abgewogene Substanz, deren Menge so gewählt sein muss, dass ihr Dampf weniger als die Hälfte von b einnimmt, in den Apparat fallen und verschliesst wieder. Darauf stülpt man augenblicklich den mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder über die Mündung der Entbindungsröhre. Die Substanz verdampft schon nach etwa 15 Secunden und verdrängt die Luft, welche sich im Cylinder ansammelt. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, entfernt man den Stopfen, bringt die Messröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau aussen und innen gleich ist, liest nach einiger Zeit das Luftvolum ab, notirt zugleich Temperatur des Wassers und Barometerstand, womit man alle zur Berechnung nöthigen Daten hat, nämlich:

S = Gewicht der Substanz,
t = Temperatur des Wassers,
B = Barometerstand auf 0^0 reducirt,
w = Tension des Wasserdampfes,
V = Volum der Luft.

Die Dampfdichte berechnet sich nach der einfachen Formel:

$$\frac{S \times 760\ (1 + 0{,}003665\,t}{(B - w)\ V \times 0{,}001293},$$

oder nach der Zusammenziehung der Constanten:

$$\frac{S\ (1 + 0{,}003665\,t) \times 587780}{(B - w)\ V}.$$

V. und C. Meyer benutzen diese Methode, um die Dampfdichte anorganischer Verbindungen, welche erst bei Rothgluth und einer höheren Temperatur flüchtig sind, zu bestimmen. Das Glasgefäss wird dann durch eines von Porzellan oder Platin ersetzt, welches in einem Perrot'schen Gasofen erhitzt wird [1]).

Wegen anderer Methoden, welche für die Bestimmung von Dampfdichten vorgeschlagen worden sind, müssen wir auf die unten angegebene Literatur verweisen [2]).

Dissociation.

In vielen Fällen ändert sich die Dampfdichte mit der Temperatur. So ist beispielsweise für Joddampf eine constante Dichte von annähernd

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1112. — [2]) Grabowski, Ann. Chem. Pharm. **138**, 174. Landolt, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 497; Goldschmidt und Ciamician, ibid. **10**, 641; Hofmann, ibid. 926; **11**, 1684; Pfaundler, ibid. **12**, 165.

126 zwischen den Temperaturen 400 bis 700° C. gefunden worden, welche der Molecularformel J_2 entspricht. Ueber letztere Temperatur hinaus nimmt die Gasdichte ab und wird wiederum constant bei 1500 C., bei welcher Temperatur dieselbe etwa die Hälfte der ersteren, 63, beträgt. Aus diesem Verhalten muss man den Schluss ziehen, dass die Jodmolekeln (J_2) bei Temperaturen über 700° zersetzt werden und sich spalten, und diese Spaltung bei steigender Temperatur zunimmt, so dass bei 1500° die Spaltung aller Molekeln in freie Atome vollzogen ist, von welchen ein jedes nun als eine getrennte Molekel betrachtet werden muss. Das Molecular gewicht des Jods bei diesen hohen Temperaturen ist 126 und seine Formel J; der Vorgang selbst lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{J_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{J} + \underset{2\text{ Vol.}}{J}.$$

Eine derartige Zersetzung wird als Dissociation bezeichnet. Um die Annahme zu rechtfertigen, dass eine Substanz im Gaszustande mit einem bestimmten Molecular gewichte existirt, muss die Gasdichte während eines grossen Temperaturintervalls als constant befunden werden. So hat der Joddampf eine constante Gasdichte zwischen den Temperaturen 400 bis 700°, und es fängt das Jod erst über diese Temperatur hinaus an, zu dissociiren. Andererseits hat der Schwefeldampf bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte desselben nahe kommt, eine Dichte von 96, entsprechend der Formel S_6, indess ist diese Dichte für ein bestimmtes Temperaturintervall nicht constant, sondern sinkt allmälig bis die Dichte den Werth 32, entsprechend S_2 erreicht hat. Das Verhalten des Joddampfes liefert den directen Beweis, dass Molekeln der Formel J_2 existiren, hingegen fehlt derselbe für die Existenz der sechsatomigen Schwefelmolekel.

(36) Vielfach kann eine Verbindung, die im festen oder flüssigen Zustande existirt, nicht in Dampf verwandelt werden, ohne Dissociation zu erleiden. Es verbinden sich Ammoniak und Chlorwasserstoff direct zu Chlorammonium, $NH_3 + HCl = NH_4Cl$. Phosphortrichlorid nimmt zwei Atome Chlor auf und geht in das Pentachlorid über: $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$. Diese Verbindungen existiren nur im festen Zustande, beim Erhitzen zerfallen dieselben in die beiden Molekeln, aus welchen sie gebildet werden. In manchen Fällen kann die erwähnte Zersetzung direct beobachtet werden; so zerfällt das Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, in das Trichlorid und in Chlor. Andere Verbindungen, wie Phosphorpentachlorid, PCl_5, scheinen sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen, aber in diesem Falle kann es nachgewiesen werden, dass der Dampf eine Mischung aus zwei Gasen, Phosphortrichlorid und Chlor, bildet. Erhitzt man das Phosphorpentachlorid auf 160 bis 165°, so findet noch keine Zersetzung statt. Dieselbe beginnt indess schon bei 170°. Man hat constatirt, dass bei 182° die Dampfdichte 5,08 (in Bezug auf

Luft = 1) beträgt. Aus dem specifischen Gewichte selbst ergiebt sich, dass von den ursprünglichen 100 Theilen Phosphorpentachloriddampf sich 41,7 Theile zersetzt haben. Die Procente der Zersetzung desselben bei verschiedenen Temperaturen sind:

Temperatur	Specif. Gewicht	Procente der Zersetzung
182°	5,08	41,7
190°	4,99	44,3
200°	4,85	48,5
230°	4,30	67,4
288°	3,67	96,2
300°	3,65	97,2

Bei 202° ist demnach die Hälfte des ursprünglich angewendeten Phosphorpentachloriddampfes zersetzt; man bezeichnet die Temperatur, bei welcher von einem Dampfe die Hälfte zersetzt ist, als die mittlere Zersetzungstemperatur. Die Dampfdichten derart zersetzbarer Körper folgen demnach nicht den gewöhnlichen Gesetzen; so würde der Dampf von Chlorammonium unter der Voraussetzung, dass derselbe aus gleichen Molekeln besteht, die Dichte $\frac{35{,}19 + 13{,}94 + 4}{2} = 26{,}56$ besitzen. In der That beträgt die Dichte nur die Hälfte dieser Zahl, denn vier Volume enthalten eine Molekel Ammoniak und eine Molekel Chlorwasserstoff; daher ist die Dichte oder das Gewicht eines Volums die Hälfte von 26,56 = 13,28. Lässt man nach erfolgter Dissociation die Temperatur sinken, so vereinigen sich die durch Dissociation getrennten Molekeln PCl_5 und Chlor, Antimontrichlorid und Chlor, Ammoniak und Chlorwasserstoff wieder zu den ursprünglichen Verbindungen. Die Dissociation bewirkt demnach ein Zerfallen der Molekel bei Zunahme der Temperatur und Rückbildung der Verbindung bei Abnahme derselben.

III. Molecular gewichtsbestimmung von Substanzen in Lösung.

Bis vor Kurzem war der Molecularzustand gelöster Substanzen gänzlich unbekannt, erst durch die classischen Untersuchungen von Raoult, Van't Hoff, Ostwald und Anderen sind diese Verhältnisse aufgeklärt worden[1]); genannte Autoren haben nachgewiesen, dass zwischen den Eigenschaften der Substanzen in verdünnten Lösungen und denen der Gase eine bemerkenswerthe Analogie besteht. Dieser Schluss ist

[1]) Ueber die bezügliche Literatur ist in der Zeitschr. f. physikalische Chemie, herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff, und Ostwald, Allgemeine Chemie. 2. Aufl., nachzusehen.

vorzugsweise aus dem Studium der folgenden, interessanten Erscheinungen abgeleitet worden.

Wenn man ein Gefäss mit der Lösung einer Krystalloïdsubstanz füllt, das Gefäss mit einer porösen Membran (z. B. Pergamentpapier, Schweinsblase) überkleidet und dasselbe in ein weiteres, mit Wasser gefülltes Gefäss einsetzt, so findet man, dass die gelöste Substanz allmälig durch die poröse Membran hindurchgeht, diffundirt und nach einiger Zeit ein Gleichgewicht hergestellt ist, derart, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb des Gefässes dieselbe Zusammensetzung besitzt. Die Membran setzt also der Lösung der krystallisirbaren Substanz keinen Widerstand entgegen, so dass sich die Lösungen mit derselben Geschwindigkeit mischen, als ob die Membran nicht vorhanden wäre. Dieser Vorgang ist als Osmose bezeichnet worden. Ausser den erwähnten Diaphragmen können auch andere angewendet werden, welche Wasser frei hindurchgehen lassen, wie das Pergamentpapier, aber den Austritt der gelösten Substanz verhindern; solche Diaphragmen werden als halbdurchlässige bezeichnet. Zur Herstellung eines solchen Diaphragmas füllt man eine gewöhnliche poröse Zelle mit einer Lösung von Ferrocyankalium und taucht dieselbe in eine Lösung von Kupfersulfat. Diese beiden Lösungen diffundiren allmälig und es entsteht in Folge einer Doppelumsetzung der beiden genannten Verbindungen eine unlösliche Schicht von Kupfercyanid, welche als halbdurchlässig für viele Salzlösungen und andere Substanzen befunden wurde. Füllt man eine derartig präparirte Zelle mit Zuckerlösung und taucht das Ganze in ein Gefäss mit Wasser, so geht letzteres durch den Kupfercyanidniederschlag hindurch, während der Zucker nicht diffundirt und in Folge dessen das Niveau der Flüssigkeit in der Zelle steigt; die Zelle wird allmälig mit Flüssigkeit gefüllt. Die Messung des Druckes innerhalb der Zelle ergiebt eine Zunahme desselben, nach einiger Zeit wird der Druck constant. Diesen Druck hat man als osmotischen Druck bezeichnet und ist derselbe abhängig:

1) von der Natur der Substanz,
2) von der Concentration der Lösung und
3) von der Temperatur.

Der osmotische Druck spielt in der Theorie der verdünnten Lösungen dieselbe Rolle, wie der Gasdruck in der Theorie der Gase und folgt derselbe denselben Gesetzen. Dem entsprechend wird der osmotische Druck verdoppelt, wenn die Stärke der Lösung verdoppelt wird und vermindert sich um die Hälfte durch Verdünnung der Lösung auf die Hälfte der ursprünglichen. Nun ist in Wirklichkeit die Verdoppelung der Concentration einer Lösung gleichbedeutend mit der Halbirung des von der Gewichtseinheit der gelösten Substanz eingenommenen Volums, so dass das Gesetz, welches besagt, dass der osmotische Druck einer verdünnten Lösung direct proportional ihrer Concentration sei, dem Boyle'schen Gesetz entspricht. Dies ergiebt

sich auch aus der folgenden Tabelle, welche die Aenderungen des osmotischen Druckes (P) auf Lösungen von Rohrzucker von wechselnder Concentration (C) illustrirt [1]):

Concentration der Lösung C	Osmotischer Druck P	Druck pro ccm Zuckerlösung $\frac{P}{C}$
1 Proc.	53,5 cm	53,5
2 „	101,6 „	50,8
4 „	208,2 „	52,1
6 „	307,5 „	51,3

Die obigen Zahlen beziehen sich auf Lösungen von derselben Temperatur, mit der Aenderung letzterer ändert sich auch der osmotische Druck. So ist für eine Zuckerlösung von der Temperatur 32° ein osmotischer Druck von 54,4 cm beobachtet worden, während dieselbe Lösung bei 14° einen Druck von 51,2 cm besass. Durch Rechnung ergiebt sich aus dem Druck bei höherer Temperatur, nach dem Dalton'schen Gesetz, der Druck bei niedrigerer Temperatur $\frac{54{,}4 \,.\, 287{,}1}{305} = 51{,}0$, eine Zahl, welche mit der beobachteten nahezu übereinstimmt.

(37) Eine andere bemerkenswerthe Thatsache, welche durch Untersuchungen festgestellt wurde, ist, dass die Lösungen verschiedener Substanzen, welche gleiche, ihren Moleculargewichten entsprechende Concentration besitzen, gleichen osmotischen Druck besitzen. So beispielsweise Rohrzucker, Moleculargewicht 340, und Alkohol, Moleculargewicht 46; 3,40 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser besitzt denselben osmotischen Druck wie 0,46 g Alkohol in 100 ccm Wasser. Ferner ergiebt sich, dass der osmotische Druck einer Lösung numerisch dem Druck eines Gases gleich ist, welches dieselbe Anzahl von Molekeln enthält, wie die Lösung Molekeln gelöster Substanz. Eine einprocentige Zuckerlösung besitzt beispielsweise bei 15° das specifische Gewicht von 1,006, so dass in 100,6 ccm dieser Lösung ein Gramm Zucker enthalten ist. Das Moleculargewicht des Zuckers ist gleich 340 und rechnen wir aus, welches Volum 340 g Zucker enthält, so finden wir 34,2 Liter. Nun wissen wir, dass zwei Gramm Wasserstoff (dessen Moleculargewicht gleich 2 ist), bei der Temperatur von 15° und einem Druck von einer Atmosphäre ein Volum von $\frac{22{,}26 \,.\, 288}{273} = 23{,}53$ Liter einnimmt. Wird das Gasvolum auf 34,2 Liter ausgedehnt, so wird der Druck des Gases nach dem Boyle'schen Gesetz $\frac{760 \,.\, 23{,}53}{34{,}2} = 52{,}3$ cm sein. Daher hätte ein Gas, welches dieselbe Anzahl Molekeln enthielt, wie die Zuckermolecüle in einprocentiger Lösung bei 15° C. den Druck

[1]) Vergl. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen; Zeitschr. f. physikalische Chemie, 1, 484.

von 52,3 cm, während der osmotische Druck der Lösung selbst zu 52,0 cm gefunden wurde. Als Schlussfolgerung dieser bemerkenswerthen Beziehungen ergiebt sich, dass das Moleculargewicht einer gelösten Substanz durch die Messung des osmotischen Druckes der Lösung bestimmt werden kann, allein die Schwierigkeiten der experimentellen Ausführung sind so gross, dass sie der allgemeinen Anwendung der Methode im Wege stehen.

(38) Dasselbe Ziel kann nun durch eine bequemere Methode erreicht werden, welche auf Ermittelung der Gefrierpunktsänderung einer Flüssigkeit ausgeht, wenn in derselben irgend eine Substanz aufgelöst ist. Kühlt man eine verdünnte Lösung, beispielsweise Zucker in Wasser, ab, so wird sich das Lösungsmittel, im gegebenen Falle Wasser, ausscheiden, und war die ursprüngliche Lösung genügend verdünnt, so ist der sich ausscheidende Theil frei von der gelösten Substanz. Die Temperatur, bei welcher die Ausscheidung des festen Körpers beginnt, ist nun tiefer, als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels; der Betrag der Erniedrigung ist der Concentration proportional (Blagden[1]).

Raoult hat ferner gefunden, dass die Grösse der Erniedrigung vom Moleculargewicht der aufgelösten Substanz abhängt, welchem sie umgekehrt proportional ist, oder mit anderen Worten, dass äquimoleculare Lösungen (die auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der Substanz enthalten, welche im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte sind), gleiche Erstarrungspunkte besitzen[2]). Werden die beobachteten Temperaturerniedrigungen mit den Moleculargewichten der Verbindungen multiplicirt, so resultirt eine constante Zahl, welche die Moleculardepression für das fragliche Lösungsmittel bildet.

Die nachfolgende Tabelle illustrirt das Gesagte; die Resultate erzielte Raoult mit Lösungen von Substanzen in Essigsäure[3]):

		Moleculargewicht	*D.*	*MD.*
Kohlenstofftetrachlorid . .	CCl_4	153	0,252	38,6
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	76	0,505	38,4
Chlorschwefel	S_2Cl_2	134	0,286	38,3
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	180	0,234	42,1
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	258	0,159	41,0
Schwefeldioxyd	SO_2	64	0,601	38,5
Schwefelwasserstoff . . .	H_2S	34	1,047	35,6

In dieser Aufstellung bedeutet *D* die Temperaturerniedrigung in Grade *C*, welche durch Auflösen von 1 g Substanz in 100 g Eisessig entsteht, während *MD* das Product dieser Zahl mit dem Molecular-

---

[1]) Phil. Trans. 78, 277. — [2]) Ostwald, Allgemeine Chemie, S. 138. — [3]) Ann. Chim. Phys. (9) 2, 93.

gewichte der Verbindung bildet. Wie die Versuche zeigen, bildet die Moleculardepression für dieses Lösungsmittel annähernd eine constante Zahl, welche als rund 39 angenommen werden kann. Auf diese Thatsache basirt eine einfache Methode zur Bestimmung des Moleculargewichtes einer löslichen Substanz. Eine abgewogene Menge eines passenden Lösungsmittels wird in eine Glasröhre gebracht, die letztere mit einer Kältemischung umgeben und der Gefrierpunkt der Flüssigkeit mittelst eines genauen, in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometers bestimmt. Dann wird eine genau abgewogene Menge der Substanz hinzugegeben, in Lösung gebracht und der Gefrierpunkt ermittelt. Die zwischen diesen beiden Temperaturen beobachtete Differenz (d) ist die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch (b) gr, der in (a) gr des Lösungsmittels gelösten Substanz hervorgerufen ist. Hieraus berechnet sich die Erniedrigung, welche durch 1 g Substanz, gelöst in 100 g des Lösungsmittels (D) hervorgerufen wird: $\frac{d}{b} \cdot \frac{a}{100}$. Ist nun die Molecularerniedrigung MD, so folgt, dass das Moleculargewicht (M) durch die Gleichung:

$$M = \frac{MD}{D} = \frac{MD \,.\, b \,.\, 100}{d \,.\, a}$$

gegeben ist. So erniedrigt 1,35 g Kohlenstofftetrachlorid, in 55 g Essigsäure gelöst, den Schmelzpunkt der letzteren von 16°,750 auf 16°,132, die Depression ist daher gleich 0°,618. Hieraus ergiebt sich die Molecularerniedrigung MD für Essigsäure gleich 39, das Moleculargewicht des Kohlenstofftetrachlorids $\frac{39 \,.\, 1{,}35 \,.\, 100}{55{,}0616} = 154{,}9$, eine Zahl, welche mit der aus der Bestimmung der Dampfdichte erhaltenen, 153, befriedigend übereinstimmt.

(39) Das Hinzufügen einer löslichen Substanz zu einer Flüssigkeit bringt nicht nur eine Gefrierpunktserniedrigung der letzteren hervor, sondern verringert auch ihren Dampfdruck. Letztere Erniedrigung hängt, wie die Gefrierpunktserniedrigung, von dem Moleculargewichte der gelösten Substanz und von der Stärke der Lösung ab. Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichtes gelöster Substanzen sind auf diese Thatsache basirt und muss bezüglich der Einzelheiten auf die Originalabhandlungen verwiesen werden [1]).

Die drei erwähnten Klassen von Erscheinungen stehen im engen Zusammenhange, um so mehr, als auf experimentellem Wege gefunden wurde, dass verdünnte Lösungen, gleiches Lösungsmittel vorausgesetzt, welche denselben osmotischen Druck haben, auch denselben

---

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physikalische Chemie 4, 532, 6, 437, 8, 223; Will u. Bredig, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1084.

Gefrierpunkt und denselben Dampfdruck besitzen; solche Lösungen sind isotonisch genannt worden.

Diese Beziehungen sind auch theoretisch abgeleitet worden, so dass, die Kenntniss einer der drei Factoren vorausgesetzt, die beiden anderen zu berechnen sind. Es ist wichtig, daran zu erinnern, dass diese Auseinandersetzungen nur für verdünnte Lösungen zutreffen und auf concentrirte Lösungen keine Anwendung finden.

Wässerige Lösungen.

Das Verhalten wässeriger Lösungen, durch die oben erwähnten Methoden geprüft, ist etwas anormal, indess ist man durch das Studium der Erscheinungen, welche beim Durchgange des elektrischen Stromes durch Lösungen sich zeigen, zu einer Erklärung dieser Unregelmässigkeiten gelangt. Absolut reines Wasser ist thatsächlich Nichtleiter für Elektricität und Substanzen, welche in demselben löslich sind. Man kann daher, je nachdem die Lösungen elektrisch leitend oder nichtleitend sind, dieselben in zwei Classen eintheilen. Diejenigen der ersten Classe heissen Elektrolyte; der Durchgang des Stromes durch ihre Lösungen ist von ihrer Zersetzung begleitet, während die der zweiten Classe als Nichtelektrolyte bekannt sind. Die Gesetze des osmotischen Druckes u. s. w. sind für alle Nichtelektrolyte gültig, dieselben erfordern aber einige Abänderungen, sofern dieselben auf Elektrolyte (wozu Säuren, Alkalien und fast alle Metallsalze gehören) Anwendung finden sollen. Wenn das Moleculargewicht eines Elektrolyten in wässeriger Lösung nach einer der beschriebenen Methoden bestimmt wird, so entspricht die gefundene Zahl irgend einem Bruchtheil der zu erwartenden, im Allgemeinen ein Halb oder ein Drittel. Dieses Resultat ist mit dem durch die Dampfdichte erhaltenen vergleichbar, und zwar wenn die Dämpfe eine Dissociation erleiden, und es scheint wahrscheinlich, dass etwas Analoges auch in wässeriger Lösung der Elektrolyte stattfindet. Geht ein elektrischer Strom durch eine Salzsäurelösung, HCl, so scheidet sich der Wasserstoff am negativen Pole und Chlor am positiven Pole und es ist die Säure in die beiden „Ionen" Wasserstoff und Chlor zerlegt. Viele Thatsachen sprechen dafür, dass diese Zerlegung eigentlich nicht durch den elektrischen Strom hervorgerufen wird, sondern dass die Ionen bereits getrennt in der Lösung existiren. Nach dieser Anschauung enthält dann eine verdünnte Lösung von Chlorwasserstoffsäure nicht nur die Molekeln HCl, sondern eine grosse Anzahl getrennter Ionen H und Cl. Da jedes dieser Ionen sich wie eine Molekel eines Nichtelektrolyten verhält und, bei der Gefrierpunktserniedrigung seine eigene Wirkung hervorbringt, so ist die Gesammtdepression die Summe der Wirkung der Ionen, als unabhängige Molekeln betrachtet, zusammen mit der der unveränderten Molekeln. Daher ist die Erniedrigung umgekehrt proportional dem Molecular-

gewichte; das Resultat, welches durch diese Methode erhalten wird, scheint zu beweisen, dass Chlorwasserstoffsäure ungefähr die Hälfte des Moleculargewichtes, entsprechend der Formel HCl, besitzt. Ueberhaupt Salze, wie Kochsalz, NaCl, oder Silbernitrat, $AgNO_3$, welche in zwei Ionen (Na und Cl, Ag und NO_3) gespalten werden, scheinen ungefähr die Hälfte des berechneten Moleculargewichtes zu besitzen, während die Salze einer zweibasischen Säure oder eines zweiwerthigen Metalles von dem Typus Natriumsulfat, Na_2SO_4, und Chlorcalcium, $CaCl_2$, welche drei Ionen geben (Na, Na und SO_4; Ca, Cl und Cl), annähernd ein Drittel der berechneten Moleculargewichte zu haben scheinen.

Nach dieser Theorie der „elektrolytischen Dissociation", welche von dem Schweden Arrhenius stammt, bleibt die grössere Anzahl Salzmolekeln in einer concentrirten Lösung eines Elektrolyten unverändert, während einige von ihnen in ihre Ionen dissociirt sind; ist die Lösung verdünnt, so wächst die Anzahl dissociirter Molekeln schnell, und in einer sehr verdünnten Lösung ist annähernd das ganze Salz in Form von Ionen vorhanden. Die folgende Tabelle zeigt die Dissociation in Procenten, welche Resultate nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung erhalten werden [1]):

	Gramm in 100 ccm Wasser	Procentsatz der dissociirten Molekeln	
NaCl	0,682	87	in zwei Ionen gespalten
„	3,155	79	
$AgNO_3$	2,381	85	
$CaCl_2$	2,206	75	„ drei „ „
K_2SO_4	1,583	67	

Man nimmt an, dass jedes Ion eine gleiche elektrische Ladung hat, elektropositive Ionen eine positive, elektronegative Ionen eine negative Ladung. Wenn man sagt, eine verdünnte Lösung von Chlorwasserstoffsäure besitze freie Ionen von Wasserstoff und Chlor, so ist nicht darunter zu verstehen, dass freier Wasserstoff und freies Chlor in derselben enthalten sei; was wirklich vorhanden ist, das sind die positiv geladenen Atome Wasserstoff und die negativ geladenen Atome Chlor. Diese geladenen Atome können nicht aus der Lösung verschwinden, ohne ihre elektrischen Ladungen an einen entgegengesetzt geladenen Körper abzugeben und dies geschieht während der Elektrolyse an den Polen der Zelle. Die Wasserstoffionen geben ihre positiven Ladungen an den negativ geladenen Pol ab und entweichen als freier Wasserstoff, die Atome vereinigen sich zu Molekeln, während die Chlorionen sich in ähnlicher Weise an dem positiv geladenen Pole verhalten. In vielen Fällen treten die entweichenden Atome in eine Reaction mit dem, den Pol umgebenden Wasser, was die Bildung

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physikalische Chemie, 2, 491.

secundärer Producte veranlasst, welche entweder entweichen oder in Lösung bleiben. Was das Wesen der Scheidung der Ionen anlangt, so sind unsere bezüglichen Kenntnisse noch mangelhaft, indess führen viele Thatsachen, in Verbindung mit den bereits angeführten Punkten, zu dem Schlusse, dass eine Scheidung wirklich stattfindet. Die Thatsache, dass die Elektrolyte in wässeriger Lösung dieses anormale Verhalten zeigen, macht es unmöglich, die beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichtes, ohne genaues Studium des Verhaltens einer jeden Substanz, anzuwenden. Substanzen, welche bei der Prüfung in wässeriger Lösung abnorme Zahlen geben, liefern in der Regel normale Resultate, wenn ihr Verhalten in anderen Lösungsmitteln untersucht wird.

Ermittelung des Atomgewichtes (Verbindungsgewichtes).

(40) Es ist früher bereits (S. 76) darauf hingewiesen worden, dass jedes Element ein bestimmtes Atomgewicht besitzt. Dasselbe lässt sich auf dreifache Weise ermitteln: 1) aus dem Moleculargewicht, d. h. Bestimmung der Dampfdichte, 2) aus der specifischen Wärme der Elemente, 3) aus dem Isomorphismus.

I. Bestimmung aus dem Moleculargewichte.

Wie aus dem Mitgetheilten erhellt, muss das Moleculargewicht eines Körpers entweder ein Mehrfaches seines Atomgewichtes oder das Atomgewicht selbst ausdrücken (wie beim Cadmium und Zink). Wir nehmen an, dass das Molecül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht (siehe S. 83) und dessen Atomgewicht gleich 1 ist. Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors beispielsweise würde das Moleculargewicht einer Anzahl gasförmiger Verbindungen desselben zu untersuchen und hieraus das Verbindungsgewicht zu berechnen sein. Aus der Dampfdichte des Chlors ergiebt sich das Moleculargewicht 70,73 $= Cl_2$ und hieraus das Atomgewicht $\frac{70{,}73}{2} = 35{,}365$ und nicht etwa ein Multiplum dieser Zahl 2 . 35,365 oder die Hälfte derselben. Den Beweis für die Richtigkeit der ersteren Zahl liefert u. a. die Bestimmung der Dampfdichte der Chlorwasserstoffsäure, HCl, welche, wie mitgetheilt, zu 1,259 gefunden wurde und aus welcher sich das Moleculargewicht zu 28,87 . 1,259 = 36,34 berechnet. Durch die quantitative chemische Analyse der Chlorwasserstoffsäure ist nun festgestellt worden, dass in 100 Theilen enthalten sind:

Wasserstoff	2,74 Proc.
Chlor	97,26 „
	100,00 Proc.

Aus der Analyse berechnet sich, dass auf 36,5 Thle. Salzsäure 1 Thl. Wasserstoff kommt, folglich drückt die Differenz 36,5 — 1 = 35,5 das Atomgewicht des Chlors aus. Es ist nun bislang keine Verbindung des Chlors mit Wasserstoff dargestellt worden, welche in der Molekel derselben weniger als 35,5 Chlor enthält und ist diese Zahl als Atomgewicht des Chlors anzusehen. Die Existenz einer Chlorwasserstoffverbindung, welche beispielsweise auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff nur 17,5 Chlor enthielte, würde das Atomgewicht des Chlors auf die Hälfte 17,75 reduciren und das Verhältniss des letzteren zum Wasserstoff würde alsdann durch die Formel $H\frac{Cl}{2}$ oder H_2Cl auszudrücken sein. In ähnlicher Weise ergiebt sich das Atomgewicht des Sauerstoffes. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes ist zu 0,622 ermittelt worden und hieraus berechnet sich das Moleculargewicht desselben zu 17,99 und 18. Die Analyse des Wasserdampfes ergab:

Wasserstoff	11,11 Proc.
Sauerstoff	88,89 „
	100,00 Proc.

Mit einem Gewichtstheile Wasserstoff verbinden sich demnach acht Gewichtstheile Sauerstoff zu neun Gewichtstheilen Wasser. Da das Moleculargewicht des Wasserdampfes gleich 18 ist, so besteht das Wasser aus zwei Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff. Untersuchen wir alle übrigen bekannten Verbindungen des Sauerstoffes, so finden wir keine, welche weniger Sauerstoff enthält, als durch die Formel O_2 ausgedrückt wird; das Atomgewicht des Sauerstoffes ist demnach gleich 16.

Aus der Dampfdichte sind die Atomgewichte von etwa 30 Elementen mit Sicherheit abgeleitet worden. Leitet man die Atomgewichte des Eisens und des Aluminiums aus den Dampfdichten der Chloride dieser Metalle ab, so erhält man für Eisen 111,8 (Dampfdichte = 11,39 . 28,87 = 329; 111,8 Theile Eisen und 212,22 Theile Chlor = 324) anstatt die Hälfte = 55,9 und für Aluminium 54,6 (Dampfdichte = 9,35 . 28,87 = 270; 54,6 Theile Aluminium und 212,22 Theile Chlor = 266,82), anstatt 27. Die aus den Dampfdichten der genannten Verbindungen berechneten Atomgewichte stimmen indess nicht überein, mit den auf andere Weise erhaltenen, die Hälfte darstellenden Zahlen und nimmt man an, dass diese Mengen nicht ein, sondern zwei Atome der beiden Elemente darstellen.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Elemente, deren Atomgewichte aus den Dampfdichten ihrer Verbindungen abgeleitet sind, näher bezeichnet.

		Verbindung	Theile	Dampfdichte × 28,87		Molecular-gewicht
Chlor . . . 35,37	Chlorwasserstoff .	1 Wasserstoff 35,37 Chlor		1,247	36	36,37
Brom . . . 79,75	Bromwasserstoff .	1 Wasserstoff 79,75 Brom		2,73	79	80,75
Jod. . . . 126,53	Jodwasserstoff . .	1 Wasserstoff 126,53 Jod		4,443	128	127,53
Sauerstoff . 15,96	Wasser	2 Wasserstoff 15,96 Sauerstoff		0,622	17,99	17,96
Schwefel . 31,98	Schwefelwasserstoff	2 Wasserstoff 31,98 Schwefel		1,191	34,4	33,98
	Schwefeldioxyd . .	31,92 Sauerstoff 31,98 Schwefel		2,247	64,9	63,9
Stickstoff . 14,01	Ammoniak . . .	3 Wasserstoff 14,01 Stickstoff		0,597	17,2	17,01
	Stickstoffoxyd . .	15,96 Sauerstoff 14,01 Stickstoff		1,039	30,0	29,97
	Stickstoffoxydul .	15,96 Sauerstoff 28,02 Stickstoff		1,520	43,9	43,98
Phosphor . 30,96	Phosphorwasserstoff	3 Wasserstoff 30,96 Phosphor		1,15	33,1	33,96
	Phosphortrichlorid	106,11 Chlor 30,96 Phosphor		4,88	140,9	137,07
Arsen . . . 74,9	Arsenwasserstoff .	3 Wasserstoff 74,9 Arsen		2,695	77,8	77,9
	Arsentrichlorid . .	106,11 Chlor 74,9 Arsen		6,30	181,9	181,01
Blei . . . 206,4	Chlorblei	70,74 Chlor 206,4 Blei		9,64	278,3	277,14
Quecksilber 199,8	Quecksilberbromid	159,3 Brom 199,8 Quecksilber		12,16	351	359,3
	Quecksilberjodid .	253,06 Jod 199,8 Quecksilber		16,2	468	452,9
Kohlenstoff. 11,97	Methan	4 Wasserstoff 11,97 Kohlenstoff		0,555	16	15,97
	Kohlenoxyd . . .	11,97 Kohlenstoff 15,96 Sauerstoff		0,968	27,96	27,93
	Kohlendioxyd . .	11,97 Kohlenstoff 31,92 Sauerstoff		1,529	44,15	43,89

Aus dem Moleculargewicht ergeben sich die in einer Molekel enthaltenen Atome durch Division des Atomgewichtes in das Moleculargewicht. Die auf Seite 87 mitgetheilte Tabelle zeigt, dass die Molekeln der meisten Elemente aus zwei Atomen bestehen und nur einige wenige Ausnahmen zu constatiren sind.

II. Bestimmung aus der specifischen Wärme.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, kann man das Moleculargewicht aller Körper leicht bestimmen, welche sich in Gas- oder Dampfform überführen lassen. Es fragt sich nun, wie man zur Kenntniss

des Atomgewichtes eines Elementes gelangen kann, welches sich nicht vergasen lässt.

Hierzu kann man zunächst einen Weg einschlagen, welcher auf dem Zusammenhang zwischen Atomgewicht und specifischer Wärme fusst.

(41) Die genaue Bestimmung der specifischen Wärme von 13 Elementen führte Dulong und Petit 1819 zu dem Ergebnisse, dass dieselben sich umgekehrt verhalten, wie deren Atomgewichte, oder dass, wenn man die specifische Wärme eines dieser Elemente mit seinem Atomgewichte multiplicirt, man immer dieselbe Zahl erhält. Sie schlossen hieraus, dass die Atome der verschiedenen Körper dieselbe Capacität für Wärme haben oder die Elemente eine gleiche Atomwärme besitzen.

Obgleich die Chemiker die Wichtigkeit dieser Entdeckung anerkannten, beeilten sie sich nicht, sie als bindend zu betrachten. Dulong und Petit waren nämlich gezwungen, um ihrem Gesetze für die von ihnen untersuchten Elemente Gültigkeit zu verschaffen, einige der damals gebräuchlichen Atomgewichte abzuändern, und obgleich Berzelius zugab, dass dieses in einigen Fällen richtig sein möge, zeigte er, dass in anderen die von Dulong und Petit angenommenen Atomgewichte zu sehr unwahrscheinlichen, atomistischen Verhältnissen führen. Einige der von ihnen untersuchten Elemente waren nämlich sehr unrein und daher die ermittelte specifische Wärme falsch. Berzelius behauptete mit Recht, dass weitere Forschungen erforderlich seien und sagt: „Versucht man diese Ideen auch auf zusammengesetzte Körper zu übertragen, und bestätigt sich auch hier das Resultat, so wird es die Grundlage einer der schönsten Seiten der chemischen Theorie ausmachen“ [1]).

Einen weiteren Schritt in dieser Richtung that 1831 F. Neumann [2]), indem er nachwies, dass äquivalente Mengen analog zusammengesetzter Körper dieselbe Wärmecapacität haben, und dass dieses nicht durch den bei diesen Verbindungen so häufig vorkommenden Isomorphismus bedingt ist, sondern nur durch die chemische Zusammensetzung; so zeigte er unter Anderem, dass Kalkspath und Arragonit, welche beide Calciumcarbonat sind (Bd. I, §. 483), dieselbe specifische Wärme haben. Neumann versuchte aber nicht, seine Entdeckung mit Dulong's und Petit's Gesetz in Zusammenhang zu bringen, und nur allmälig sind durch die Arbeiten verschiedener Forscher, wie Hermann 1834, Regnault 1840, de la Rive 1840 und Kopp 1864 [3]), die Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen der Elemente und ihrer Verbindungen erkannt worden, ohne den Gegenstand zum Abschluss zu bringen. Ueber die nähere Geschichte dieses

[1]) Berzelius, Jahresber. 1, 19. — [2]) Pogg. Ann. 23, 1. — [3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 5.

Gegenstandes verweisen wir auf Kopp's Abhandlung, welche eine ausführliche, historische Einleitung enthält.

(42) Regnault's und Kopp's umfassende Arbeiten haben gezeigt, dass Dulong's und Petit's Gesetz für die grössere Anzahl der Elemente in starrem Zustande und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen so annähernd richtig ist, dass es in zweifelhaften Fällen zur Controle der Atomgewichte benutzt werden kann. Die Atomwärme dieser Elemente ist nämlich etwas grösser als 6 und beträgt im Mittel 6,4. Hierzu gehören vor allem die Metalle und einige Nichtmetalle, wie Brom, Jod, Selen, Tellur und Arsen. Die folgende Tabelle zeigt, innerhalb welcher Grenzen die Atomwärme dieser Elemente variirt. Die erste Columne enthält die Namen der Elemente, die zweite die specifische Wärme, die dritte die Temperatur, bei welcher die Bestimmungen ausgeführt wurden, die vierte das Atomgewicht, die fünfte das Product aus dem Atomgewichte und der specifischen Wärme oder die Atomwärme, und die sechste die Namen der Beobachter.

(43) Die in dieser Tabelle nicht aufgeführten starren Nichtmetalle haben nach Regnault und Kopp kleinere Atomwärmen:

Schwefel . .	0,163	+ 31°	5,2	Kopp
Phosphor . ,	0,174	— 34°	5,4	Regnault
Bor	0,244	+ 55°	5,4	„
Silicium . .	0,173	+ 55°	4,8	„
Diamant . .	0,147	+ 45°	1,8	„
Graphit . .	0,198	+ 50°	2,4	„
Gaskohle . .	0,185	+ 36°	2,3	Kopp.

Brom	0,0843	— 51°	79,75	6,7	Regnault
Jod	0,0541	+ 59	126,53	6,8	„
Selen	0,0840	+ 42	78,0	6,6	Bettendorf u. Wüllner
Tellur.	0,0475	+ 36	128,0	6,1	Kopp
Arsen	0,0822	+ 56	74,9	6,2	Neumann
Kalium	0,1660	— 34	39,04	6,5	Regnault
Natrium	0,2930	— 14	22,99	6,7	„
Lithium	0,9410	+ 64	7,01	6,6	„
Calcium	0,1700	+ 50	39,9	6,8	Bunsen
Magnesium . . .	0,2500	+ 60	22,99	6,0	Regnault
Zink	0,0955	+ 55	64,9	6,2	„
Cadmium	0,0567	+ 55	111,6	6,3	„
Blei.	0,0315	+ 34	206,4	6,5	
Thallium	0,0335	+ 58	203,6	6,8	Kopp
Kupfer	0,0952	+ 58	63,0	6,0	Regnault
Silber	0,0570	+ 55	107,66	6,1	„

Quecksilber . . .	0,0319	— 59°	199,8	6,4	Regnault
Lanthan	0,04485	+ 40	139,0	6,2	Hillebrand
Didym	0,04479	+ 40	147	6,3	„
Cer	0,04563	+ 40	141,2	6,7	„
Aluminium . . .	0,2140	+ 60	27,3	5,8	„
Indium	0,0570	+ 50	113,4	6,5	Bunsen
Mangan	0,1220	+ 55	54,8	6,7	Regnault
Eisen	0,1140	+ 58	55,9	6,4	„
Kobalt	0,1070	+ 55	58,6	6,3	„
Nickel	0,1080	+ 55	58,6	6,4	„
Wolfram	0,0334	+ 55	184,0	6,1	„
Zinn	0,0548	+ 34	117,8	6,5	Kopp
Zirkon	0.0622	+ 50	90,0	6,0	Mixter u. Dana
Antimon	0,0523	+ 31	122,0	6,4	Kopp
Wismuth	0,0305	+ 34	210,0	6,5	„
Gold	0,0324	+ 55	196,2	6,4	Regnault
Platin	0,0324	+ 55	196,7	6.4	„
Rhodium	0,0580	+ 55	104,1	6,0	„
Palladium	0,0593	+ 55	106,2	6,3	„
Iridium	0,0326	+ 60	196,7	6,4	„
Osmium	0,0311	+ 60	198,6	6,2	„

Diese Elemente haben demnach bei einer zwischen 0° und 100° liegenden Temperatur kleinere Atomwärmen, als das Gesetz verlangt, und ausserdem scheint es, wie Kohlenstoff zeigt, dass die Atomwärme je nach den allotropen Zuständen eines Elementes eine wechselnde Grösse ist. Die Untersuchungen von Weber[1]) über die specifische Wärme des Kohlenstoffes haben nun gezeigt, dass dieselbe mit der Temperatur ausserordentlich veränderlich ist, aber oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze constant wird und dann dem Gesetze nahezu entspricht, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Diamant	0,0635	— 50,5°	0,76
„	0,1128	+ 10,7°	1,35
„	0,1532	+ 58,3°	1,84
„	0,2218	+ 140,0°	2,66
„	0,2733	+ 206,1°	3,28
„	0,4408	+ 606,7°	5,29
„	0,4489	+ 806,5°	5,30
„	0,4589	+ 985,0°	5,51

[1]) Die spec. Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium. Stuttgart 1874.

Graphit	0,1138	— 50,3°	1,37
„	0,1990	+ 61,3°	2,39
„	0,4454	+ 641,9°	5,35
„	0,4670	+ 977,9°	5,50

Aehnliche Verhältnisse zeigt das Silicium, dessen specifische Wärme schon bei 200° constant wird und dann der Atomwärme 5,65 entspricht, und Bor verhält sich ähnlich, indem seine specifische Wärme mit der Temperatur rasch zunimmt und gegen 600° constant zu werden scheint.

Weber's Untersuchungen haben ferner bestätigt, dass bei niederer Temperatur die allotropen Modificationen eines Elementes verschiedene specifische Wärmen haben, dass aber diese Unterschiede mit der Temperaturzunahme kleiner werden und endlich verschwinden. Regnault zog aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die specifische Wärme des amorphen Kohlenstoffes ebenfalls verschieden von denen der beiden anderen Modificationen sei; Weber hat jedoch bestimmt nachgewiesen, dass dieses nicht der Fall ist und in thermischer Beziehung der Kohlenstoff in zwei Modificationen auftritt, als durchsichtiger und undurchsichtiger, deren Unterschiede aber bei der Glühhitze verschwinden. Bor und Silicium scheinen sich ähnlich so zu verhalten.

Die Atomwärmen der Elemente im starren Zustande schwanken demnach, selbst innerhalb der Temperaturgrenzen, wo sie für ein jedes constant sind, ziemlich beträchtlich; in der Mehrzahl der Fälle liegen sie zwar zwischen 6,1 bis 6,5, aber bei anderen gehen sie bis 5,2 hinab wie bei den Alkalimetallen, bei Brom und Jod steigen sie bis zu 6,9. In manchen Fällen mögen diese Abweichungen daher rühren, dass die untersuchten Körper unrein waren, oder sie können von Versuchsfehlern herrühren, wie bei den so leicht oxydirbaren Alkalimetallen; aber die Hauptursache der Abweichungen ist jedenfalls die Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur; denn nicht nur bei Kohlenstoff, Silicium und Bor, sondern auch bei anderen Elementen hat man ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie beim Schwefel, dessen Atomwärme nach Kopp bei 31° = 5,2, aber nach Regnault bei 67° = 5,8 ist.

Man könnte hiernach geneigt sein, nur die bei höherer Temperatur bestimmten Atomwärmen als die richtigen zu betrachten, aber hier tritt wieder der Umstand entgegen, dass bei vielen Elementen das Dulong-Petit'sche Gesetz in der Nähe des Schmelzpunktes seine Gültigkeit ganz verliert.

Am wahrscheinlichsten erscheint es, dass das Gesetz nur gültig ist zwischen einem, nach oben wie unten, begrenzten Temperaturabstande, innerhalb welchem sich die specifische Wärme nicht merklich mit der Temperatur ändert. Ferner muss hier hervorgehoben werden, dass das, was wir als specifische Wärme messen, aus zwei Grössen be-

steht, aus der eigentlichen specifischen Wärme, die als solche erhalten bleibt, und aus solcher, die innere Arbeit, wie Ausdehnung etc. leistet und folglich aufhört, Wärme zu sein.

Diese letztere Wärmemenge ist aber jedenfalls sehr verschieden bei den verschiedenen Elementen, und wenn wir dieselbe bestimmen könnten, so würde sich vielleicht zeigen, dass Dulong's und Petit's Gesetz eine strengere Gültigkeit hat, als aus den bisher gemachten Beobachtungen hervorgeht.

Für gasförmige oder flüssige Stoffe gilt das Gesetz nicht, mit Ausnahme des Quecksilbers, dessen Atomwärme im starren und flüssigen Zustande die gleiche ist.

(44) Dagegen bleiben, wie Kopp gezeigt hat, die Atomwärmen eines Elementes unverändert, wenn es eine starre Verbindung eingeht, deren Molecularwärme gleich ist der Summe der Atomwärmen seiner Elemente, wie dieses folgende Beispiele zeigen:

		Specifische Wärme	Molecularwärme: Gefunden	Molecularwärme: Berechnet
Kaliumbromid . . .	KBr	0,1070	12,7	13,2
Quecksilberjodid . .	HgJ_2	0,0423	19,2	19,9
Bleijodid	PbJ_2	0,0427	19,6	20,1
Bleibromid	$PbBr_2$	0,0533	19,5	19,9

Wenn also die Atomwärme eines starren Elementes noch nicht bestimmt ist, kann man sie aus der Molecularwärme einer Verbindung ableiten, welche Elemente von bekannter Atomwärme enthält. Auf diese Weise sind die Atomwärmen von Rubidium, Strontium, Baryum und Titan bestimmt worden, welche mit dem Gesetze wie alle anderen Metalle übereinstimmen. Kopp hat ferner gezeigt, dass die Elemente, welche nicht im starren Zustande bekannt sind, in ihren Verbindungen eine constante Atomwärme haben und man daher dieselbe leicht berechnen kann; dieselben sind Chlor = 5,9, Stickstoff = 5,3, Fluor = 5, Sauerstoff = 4, Wasserstoff = 2,3.

Die beiden ersteren Elemente folgen demnach dem Gesetze, und Fluor thut es annähernd, während Sauerstoff und Wasserstoff bedeutend abweichen.

Nun hat aber Kopp ferner nachgewiesen, dass Bor, Silicium und Kohlenstoff in ihren Verbindungen unter 100^0 genau dieselbe Atomwärme haben, wie im freien Zustande, und es scheint daher wahrscheinlich, dass, wenn man die specifischen Wärmen von Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen bei höherer Temperatur bestimmt, die Atomwärmen dieser Elemente eine eben solche Veränderlichkeit zeigen, wie die ersteren.

Die folgenden Beispiele zeigen, wie annähernd diese Bestimmungen sind:

		Specifische Wärme	Molecularwärme: Gefunden	Berechnet
Silberchlorid . . .	$AgCl$	0,089	12,5	11,9
Zinndichlorid . . .	$SnCl_2$	0,102	19,2	18,3
Kaliumplatinchlorid .	PtK_2Cl_6	0,118	57,4	55,0
Eis	H_2O	0,478	8,6	8,6
Quecksilberoxyd . .	HgO	0,048	10,4	10,3
Kalkspath	$CaCO_3$	0,206	20,6	20,6
Kaliumsulfat . . .	K_2SO_4	0,196	34,1	34,4
Hexachloräthan . .	C_2Cl_6	0,177	41,8	39,3

(45) Alle Elemente, die unter 100° eine kleinere Atomwärme haben, als die Mehrzahl, sind Nichtmetalle; dieselben haben ein kleines Atomgewicht. Alle Nichtmetalle und Metalle folgen dem Gesetze unterhalb 100°, und man kann daher mit Hülfe ihrer specifischen Wärme ihre Atomgewichte in zweifelhaften Fällen controliren.

So zeigt das Thallium, ein durch die Spectralanalyse entdecktes Metall, in seinen physikalischen Eigenschaften, sowie in chemischen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit dem Blei, dass man versucht sein könnte, anzunehmen, seine Verbindungen hätten eine denen des Bleies analoge Zusammensetzung. In diesem Falle wäre sein Chlorid $TlCl_2$ und sein Atomgewicht 407,2. Auf der anderen Seite bildet es Verbindungen, welche die grösste Analogie mit denen der Alkalimetalle haben, und will man es dieser Gruppe zuzählen, so hätte sein Chlorid die Formel $TlCl$ und sein Atomgewicht 203,6. Regnault's Bestimmung der specifischen Wärme 0,0335 hat zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden; denn seine Atomwärme ist dann $0{,}0335 \times 203{,}6 = 6{,}8$.

Ein anderes durch die Spectralanalyse entdecktes Metall ist Indium, dessen Chlorid 37,8 Theile Metall auf 1 Atom Chlor enthält; da Indium aber Aehnlichkeit mit Zink und Cadmium hat, so gab man dem Chlorid die Formel $InCl_2$ mit dem Atomgewichte 75,6 für das Metall, bis Bunsen zeigte, dass seine specifische Wärme 0,057 ist, woraus folgt, dass es das Atomgewicht 113,4 hat[1]).

Die seltenen Metalle Cer, Didym und Lanthan wurden wegen gewisser isomorpher Beziehungen mit den Metallen der Magnesiumgruppe als verwandt betrachtet und ihnen die Atomgewichte:

La	92,0
Ce	93,3
Di	94,7

beigelegt, wonach sie Monoxyde wie CeO, und Dichloride wie $CeCl_2$ bilden würden. Hillebrand hat aber die specifischen Wärmen dieser

[1]) Pogg. Ann. 141, 1.

Elemente mit Bunsen's Eiscalorimeter bestimmt und die folgenden Werthe erhalten[1]):

La = 0,04485
Ce = 0,04479
Di = 0,04563.

Hieraus ergeben sich die Atomgewichte:

La 138
Ce 140
Di 142

und die Metalle bilden demnach basische Sesquioxyde und Trichloride wie Ce_2O_3 und $CeCl_3$.

Als letztes Beispiel möge das Uran dienen, welches man früher neben das Eisen stellte und ihm das Atomgewicht 120 beilegte, wonach seinen Oxyden die Formeln UO und U_2O_3 zukämen. Spätere Untersuchungen zeigten aber, dass es zur Chromgruppe gehört; es hätte demnach das hohe Atomgewicht 240, was Zimmermann bestätigte, indem er fand, dass seine specifische Wärme 0,02765 und sein Atomgewicht 239 ist[2]).

Dass die Ableitung des Atomgewichtes eines Elementes aus der specifischen Wärme nicht immer angängig ist, möge folgendes Beispiel zeigen. Beryllium besitzt in seinem chemischen Verhalten Aehnlichkeit mit dem Aluminium und Magnesium. Die Chlorverbindungen dieser Metalle haben die Zusammensetzung $AlCl_3$ und $MgCl_2$. Das Chlorid des Berylliums müsste hiernach $BeCl_3$ oder $BeCl_2$ zusammengesetzt sein und das Atomgewicht desselben hieraus zu 13,4 oder 9,1 abgeleitet werden. Nilson und Peterson bestimmten nun die specifische Wärme des Berylliums zu 0,4079 (bei 100°) und berechneten hieraus das Atomgewicht zu 13,4. Gestützt auf das Verhalten der Berylliumsalze hielt Lothar Meyer nichtsdestoweniger das Atomgewicht 9,1 für richtig. Nilson und Peterson bestimmten später die Dampfdichte des Berylliumchlorids, eine Bestimmung, welche in Glasgefässen ehedem nicht gelang und in Platingefässen ausgeführt wurde, und erhielten 3,17. Diese Zahl multiplicirt mit 28,87 ergiebt 9,1. Bei Annahme der Atomgewichtszahl 13,4 musste die Dampfdichte des Berylliumchlorids zu 2,15 gefunden werden. Der Unterschied in den beiden Ergebnissen ist nur dadurch erklärlich, dass die specifische Wärme des Berylliums bei höherer Temperatur grösser ist, wie dies beim Kohlenstoff constatirt wurde.

III. Bestimmung durch den Isomorphismus.

Hierauf soll an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden[3]), da dieser Weg weit unsicherer und weniger anwendbar ist, als der auf

[1]) Pogg. Ann. **158**, 71. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 847; Ann. Chem. Pharm. **232**, 299. — [3]) Ueber Isomorphismus s. das Kapitel Krystallographie.

den Gesetzen von Avogadro und Dulong-Petit fussende. Eilhard Mitscherlich machte zuerst darauf aufmerksam, dass eine Anzahl von Verbindungen von analoger chemischer Zusammensetzung gleiche Krystallform zeigen oder isomorph sind und stellte folgendes Gesetz auf: Eine gleiche Anzahl von Atomen in derselben Weise unter einander verbunden, bewirken dieselbe Krystallform, welche unabhängig ist von der chemischen Natur der Atome und nur abhängig von der Zahl und der Anordnung der Atome. So kann man aus dem Umstande, dass die Kaliumverbindungen mit den Rubidiumverbindungen isomorph sind, schliessen, dass das Atomgewicht des Kaliums in bestimmtem Verhältniss zu dem des Rubidiums steht. Die auf gedachte Art erhaltene Zahl ist übereinstimmend mit der aus der Dampfdichte und specifischen Wärme des Metalls abgeleiteten. Marignac bestätigte auf ähnliche Weise das Atomgewicht des Tantals, welches isomorphe Verbindungen mit denen des Niobs bildet, und Roscoe das Atomgewicht des Vanadins durch Isomorphismus des Vanadinits mit Pyromorphit, Mimetesit und Apatit.

Wenn man indess unter Isomorphismus nur die Uebereinstimmung in der Krystallform versteht, so führt erfahrungsgemäss dieser Weg auch zu falschen Zahlen. Nimmt man beispielsweise an, dass in den Molekeln der Verbindungen Natriumsulfat, Na_2SO_4, Natriumseleniat, $NaSeO_4$, und Baryummanganat, $BaMn_2O_8$, welche dieselbe Krystallform haben, eine gleiche Anzahl von Atomen vorhanden ist, so erhält man Atomgewichte, welche mit den direct ermittelten in Widerspruch stehen. Kopp präcisirte daher den Begriff von Isomorphismus und bezeichnet zwei Substanzen nur als isomorph, wenn ein Krystall der einen Substanz in der Lösung der anderen fortwächst, wie beispielsweise Kaliumalaun in einer Lösung von Eisenalaun. Hierdurch wird der Begriff Isomorphismus, in Anwendung zur Ableitung der Atomgewichte, stark begrenzt.

(46) Nimmt man Wasserstoff als Einheit an, so ergeben sich als Atomgewichte verschiedener Elemente ganze Zahlen. Auf Grund dieser Wahrnehmung stellte seiner Zeit Prout[1]) die Hypothese auf, dass die Atomgewichte aller Elemente nur Multipla von dem Atomgewichte des Wasserstoffes sind, dass also das Atomgewicht des Chlors, welches früher zu 35,5 angenommen wurde, zur Erlangung einer ganzen Zahl zu verdoppeln sei. Diese Hypothese führte zu der Annahme, dass nicht so viele Elemente existiren, wie wir annehmen, sondern dass die verschiedenen Körper, welche wir als Elemente bezeichnen, zusammengesetzte Substanzen und alle Verbindungen von verschiedenen Atomen Wasserstoff unter einander wären. Wenn wir demnach für Sauerstoff

[1]) Thomson's Ann. Phil. 6. Anonym veröffentlicht unter dem Titel: „On the relations between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms".

als Atomgewicht 16 finden, so würde diese Zahl sich dadurch ergeben, dass das, was wir uns unter einem Atom Sauerstoff vorstellen, durch Aneinanderlagern von 16 Atomen Wasserstoff gebildet würde. Nach Prout existirt demnach nur Wasserstoff als Element und sind die übrigen als Aneinanderlagerung der verschiedenen Atome Wasser anzusehen.

Diese Hypothese hat besonders durch den verstorbenen Chemiker Stas in Brüssel die strengste Prüfung erfahren. Stas hat für eine Anzahl von Elementen die Atomgewichte nach den verschiedensten und genauesten Methoden der quantitativen chemischen Analyse ermittelt, da bei der Bestimmung der Moleculargewichte und der specifischen Wärme kleine Fehler nicht zu vermeiden sind. Die Elemente, welche Stas berücksichtigte, sind: Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Kalium, Natrium, Lithium, Silber. Die Arbeiten von Stas u. A. haben erwiesen, dass, wenn das Atomgewicht eines Elementes auf verschiedene Weise bestimmt wird und zu verschiedenen Malen, die erhaltenen Zahlen nur in der dritten Decimale abweichen, so dass die Zahlen der Atomgewichte bis auf die zweite Decimale als vollständig sicher zu betrachten sind. Die Stas'schen Untersuchungen haben demnach die Prout'sche Hypothese widerlegt. Einige Atomgewichtsbestimmungen von Stas und anderen Chemikern mögen, um die Art der Ausrechnung zu zeigen, an dieser Stelle Platz finden.

Bestimmung des Atomgewichtes von Silber und Chlor (Stas).

Silberchlorat liefert beim Erhitzen Chlorsilber und Sauerstoffgas:

$$AgClO_3 = AgCl + O_3.$$

100 Thle. Silberchlorat gaben = 74,9205 Thle. AgCl und 25,0795 Thle. O. Berechnung des Moleculargewichtes von AgCl.

$$\begin{aligned} x(AgCl) : 15{,}96 \,.\, 3 &= 74{,}9205 : 25{,}0795. \\ x(AgCl) &= 143{,}0328. \\ AgClO_3 : AgCl &= 100 : 74{,}9205 \\ &= 1{,}3348 : 1. \\ AgCl : O_3 &= 1 : 0{,}3348. \\ AgCl : O &= 1 : \frac{0{,}3348}{3} \\ &= 8{,}96055 : 1. \end{aligned}$$

Aus den Synthesen des Chlorsilbers ergab sich, dass 100 Gewichtstheile Silber = 132,849 Gewichtstheile AgCl liefern.

$$\begin{aligned} x(Ag) : 8{,}96055 &= 100 : 132{,}849 \\ y(Cl) : 8{,}96055 &= 32{,}849 : 132{,}849, \end{aligned}$$

[1]) Nouvelles recherches etc.

hieraus:

$$\begin{aligned} 1)\ \mathrm{Ag:O} &= 6{,}74491:1 \\ \mathrm{Ag:H} &= 6{,}74491 \times 15{,}96:1 \\ &= \mathbf{107{,}64876}:1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2)\ \mathrm{Cl:O} &= 2{,}21571:1 \\ \mathrm{Cl:H} &= 2{,}21571 \times 19{,}96:1 \\ &= \mathbf{35{,}36273}:1. \end{aligned}$$

Atomgewicht des Schwefels (Stas).

Durch Ueberführung von Silber in Schwefelsilber bestimmt:

$$\begin{aligned} \mathrm{Ag_2:Ag_2S} &= 100:114{,}8522 \\ &= 2:2{,}297044. \\ \mathrm{S:Ag} &= 0{,}297044:1. \end{aligned}$$

Nach den Versuchen von Stas und Marignac ist:

$$\begin{aligned} \mathrm{Ag:O} &= 6{,}7456:1, \quad \text{folglich:} \\ \mathrm{S:O} &= 6{,}7456 \times 0{,}297044:1 \\ &= 2{,}00374:1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{S:H} &= 2{,}00374 \times 15{,}96:1 \\ &= \mathbf{31{,}9797}:1. \end{aligned}$$

Atomgewicht des Platins (Halberstadt).

Durch elektrolytische Bestimmung des Platins in Platintetrabromid:

$$\begin{aligned} \mathrm{PtBr_4:Pt} &= 4{,}0796:1{,}5442 \\ &= 2{,}64189:1. \\ \mathrm{Pt:Br_4} &= 1:1{,}64189 \\ &= 0{,}609054:1. \\ \mathrm{Br_4:O} &= 79{,}76 \times 4:15{,}96 \\ &= 19{,}9900:1. \\ \mathrm{Pt:O} &= 19{,}99 \times 0{,}609054:1 \\ &= 12{,}174989:1. \\ \mathrm{Pt:H} &= 12{,}174989 \times 15{,}96:1 \\ &= \mathbf{194{,}31284}:1. \end{aligned}$$

Atomgewicht des Wismuths (Classen).

Durch Ueberführung von absolut reinem Wismuth in Oxyd:

$$\begin{aligned} \mathrm{Bi_2:Bi_2O_3} &= 26{,}4825:29{,}5257 \\ &= 1:1{,}11491. \\ \mathrm{Bi_2:O_3} &= 1:0{,}11491 \\ &= 3:3 \times 0{,}11491. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Bi : O &= 1{,}5 : 0{,}11491 \\ &= 13{,}0537 : 1. \\ Bi : H &= 13{,}0537 \times 15{,}96 : 1 \\ &= \mathbf{208{,}3304} : 1. \end{aligned}$$

Atomgewicht des Zinns (Classen).

Durch elektrolytische Bestimmung des Zinns in Zinntetrachlorid-Chlorammonium. Angewendet: 17,8894 $Sn\,Cl_6(NH_4)_2$; erhalten: 5,7923 g Sn.

$$\begin{aligned} Cl_6(NH_4)_2 &= 17{,}8894 - 5{,}7923 = 12{,}0971, \\ Sn : Cl_6(NH_4)_2 &= 5{,}7923 : 12{,}0971 \\ &= 0{,}47892 : 1. \\ Cl_6(NH_4)_2 : O &= 248{,}24 : 15{,}96 \\ &= 15{,}55388 : 1. \\ Sn : O &= 15{,}55388 \times 0{,}47892 : 1 \\ &= 7{,}449002 : 1. \\ Sn : H &= 7{,}449002 \times 15{,}96 : 1 \\ &= \mathbf{118{,}8860} : 1. \end{aligned}$$

(47) Im Anfange unseres Jahrhunderts wurde das von Wollaston eingeführte „Aequivalentgewicht“ vielfach mit dem Atomgewichte verschmolzen. Unter Aequivalentgewicht versteht man indess diejenige Menge eines Körpers, welche eine Gewichtseinheit Wasserstoff (beispielsweise 1 g Wasserstoff) entweder austauscht, in Verbindungen ersetzt oder chemisch bindet, also diese Menge mittelbar oder unmittelbar in chemische Reaction bringt. So ist ein Gewichtstheil Wasserstoff äquivalent:

35,37	Gewichtstheilen	Chlor,
79,75	„	Brom,
126,53	„	Jod,
7,98	„	Sauerstoff,
15,99	„	Schwefel,
4,67	„	Stickstoff,
10,32	„	Phosphor,
2,99	„	Kohlenstoff.

Ein Gewichtstheil Wasserstoff wird ausgetauscht und ersetzt durch:

39,01	Gewichtstheile	Kalium,
22,99	„	Natrium,
9,0	„	Aluminium,
68,4	„	Baryum,
43,65	„	Strontium,
32,55	„	Zink,
59,4	„	Zinn,
107,66	„	Silber.

Der Begriff Aequivalent ist auch bei den Säuren und Hydroxyden in Gebrauch und ist unter einem Aequivalent diejenige Menge Säure zu verstehen, welche eine Molekel Natrium- oder Kaliumhydroxyd neutralisirt, bei Basen die Menge, welche eine Molekel Säure neutralisirt. Das Aequivalent der einbasischen Salzsäure (mit einem ersetzbaren Wasserstoffatom) ist = 35,37, das der zweibasischen Schwefelsäure (zwei ersetzbare Wasserstoffatome enthaltend) = $\frac{97,82}{2}$ = 48,91, das der dreibasischen Phosphorsäure (mit drei ersetzbaren Wasserstoffatomen) $\frac{97,80}{3}$ u. s. w.

(48) Es wurde bereits früher (S. 83) erörtert, dass man sich gewisser Zeichen bedient, um die Namen der Elemente und gleichzeitig ihre Atomgewichte auszudrücken. Mit Hülfe dieser Zeichen wird nun ferner, wie ebenfalls angedeutet wurde, die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung dargestellt. Es fragt sich nun, auf welche Weise man zu solchen chemischen Formeln für zusammengesetzte Verbindungen gelangt? Die Analyse derselben liefert zunächst die Zusammensetzung in Gewichtsprocenten und man hat nun mit Hülfe der Atomgewichte aus der procentischen Zusammensetzung die chemische Formel abzuleiten. Durch die quantitative Analyse des Kaliumsulfats erfährt man beispielsweise, dass von den Elementen Kalium, Schwefel und Sauerstoff folgende Procentmengen (in abgerundeten Zahlen) darin enthalten sind:

Kalium	44,9 Proc.
Schwefel	18,4 „
Sauerstoff	36,7 „

Zur Feststellung der chemischen Formel, d. h. Ermittelung des Verhältnisses der Atome, dividirt man die Procentmengen durch die Atomgewichte. Man stellt die Frage: Wie viel Atome Kalium repräsentiren 44,9 Gewichtstheile, wenn 39,04 Gewichtstheile ein Atom Kalium darstellt?

1) 39,04 Gewichtstheile Kalium = 1 Atom

1 „ „ = $\frac{1}{39,04}$

44,9 „ „ = $\frac{44,9}{39,1}$ = 1,15 Kalium.

2) 31,98 „ Schwefel = 1 Atom

18,4 „ „ = $\frac{18,4}{32}$ = 0,575 Schwefel.

3) 15,96 „ Sauerstoff = 1 Atom

36,7 „ „ = $\frac{36,7}{15,96}$ = 2,3 Sauerstoff.

Hiernach sind im Kaliumsulfat enthalten:

1,15 Atom Kalium,
0,575 „ Schwefel,
2,30 „ Sauerstoff.

Multiplicirt man diese Zahlen, um das Resultat in ganzen Zahlen auszudrücken, mit 2, so ergeben sich:

2,30 Atom Kalium,
1,50 „ Schwefel,
4,60 „ Sauerstoff.

Anstatt 1,5 Atome Schwefel setzt man nun 1 Atom Schwefel und demgemäss statt 2,30 Atome Kalium = 2 Atome Kalium und statt 4,60 Atome Sauerstoff = 4 Atome Sauerstoff, so ergiebt sich, dass im Kaliumsulfat 2 Atome Kalium, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff enthalten sind und die Zusammensetzung derselben durch die Formel K_2SO_4 ausgedrückt werden kann. Auf diese Weise lässt sich also aus der procentischen Zusammensetzung der verschiedenen Körper ihre chemische Formel ableiten[1]), welche das relative Verhältniss der Atome in der Verbindung angeben, nicht aber das wirkliche Verhältniss, denn es wäre möglich, dass in dem Kaliumsulfat 4 Atome Kalium, 2 Atome Schwefel und 8 Atome Sauerstoff vorhanden sind und die Formel für dasselbe $K_4S_2O_8$ wäre. Die auf gedachte Art festgestellte sogenannte empirische Formel lässt demnach die Grösse des Moleculargewichtes der Verbindung unentschieden und giebt auch keinen Aufschluss über die Art und Weise, wie die Atome zusammengesetzter Verbindungen unter einander verbunden sind (Constitutions- oder Structurformel, siehe Werthigkeitslehre).

Zur Ermittelung der absoluten Anzahl der Atome in einer chemischen Verbindung muss ausser der procentischen Zusammensetzung bezw. der empirischen Formel, das Moleculargewicht der Verbindung bekannt sein. Aus der procentischen Zusammensetzung des Wassers ergiebt sich, dass das Verhältniss der Wasserstoffatome zu dem der Sauerstoffatome sich verhält, wie 2 : 1, und hieraus folgt die Formel H_2O. Diese Formel wird durch directe Ermittelung des Moleculargewichtes bestätigt. Die Dampfdichte des Wasserdampfes ist gleich $0{,}62208 \times 28{,}87 = 17{,}95$. Der Formel H_2O entspricht das Moleculargewicht $2 + 15{,}96 = 17{,}96$.

Die chemische Analyse des Chloraluminiums ergiebt:

Aluminium	20,33 Proc.
Chlor	79,77 „
	100,00 Proc.

[1]) Auf welche Weise aus der Formel die procentische Zusammensetzung gerechnet werden kann, wurde bereits früher ausgeführt.

Hieraus das relative Verhältniss der Anzahl Atome:

$$\frac{20,33}{27,0} = \text{Aluminium},$$

$$\frac{79,77}{35,37} = \text{Chlor},$$

$0,75 : 2,24 = 1 : 3$ und hieraus die Formel: $AlCl_3$.

Nun ergab die Bestimmung der Dampfdichte des Chloraluminiums = 9,35.

$$9,35 \cdot 28,87 = 270.$$

Aus der Formel $AlCl_3$ berechnet sich das Moleculargewicht:

Aluminium	27,0
3 Atome Chlor	106,11
	133,11.

Die verdoppelte Al_2Cl_6 liefert dagegen das Moleculargewicht 266,22, welches sich dem durch Dampfdichte bestimmten Werthe nähert. Die Differenz ist in dem Fehler der Dampfdichtebestimmung zu suchen, welche Bestimmung bei dieser Substanz schwieriger ausführbar ist. Bei Beurtheilung der gefundenen Zahl ist ferner zu berücksichtigen, dass der Fehler mit 28,87 multiplicirt wird.

Ein ähnliches Beispiel bildet die Ermittelung der Formel des Eisenchlorids. Die procentische Zusammensetzung desselben ist:

Eisen	34,46 Proc.
Chlor	65,64 „
	100,00 Proc.

$$\frac{34,46}{55,9} = 0,615 \text{ Eisen},$$

$$\frac{65,64}{35,37} = 1,85 \text{ Chlor},$$

$0,615 : 1,18 = 1 : 3$ und hieraus die Formel $FeCl_3$.

Das specifische Gewicht des dampfförmigen Chlorids wurde gefunden = 11,59.

$$11,59 \cdot 28,87 = 324.$$

Aus der Formel ergiebt sich das Moleculargewicht:

Fe	55,9
Cl_3	106,11
	162,01.

Der Formel Fe_2Cl_6 entspricht das Moleculargewicht $2 \cdot 162,01 = 324,02$, welcher Werth mit dem aus der Gasdichte übereinstimmt.

Werthigkeits- oder Valenzlehre.

(49) Drückt man die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus, unter Zugrundelegung der Atomgewichte, und vergleicht beispielsweise die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen des Wasserstoffes, so zeigt sich, dass man je nach den Verbindungsverhältnissen, welche die Elemente zum Wasserstoff zeigen, dieselben in verschiedene Gruppen bringen kann.

Es giebt 1) Elemente, von denen, bei der Vereinigung mit Wasserstoff, immer nur ein Atom mit einem Atom Wasserstoff zusammentritt:

Wasserstoff	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Fluorwasserstoff
H–H	H–Cl	H–Br	H–J	H–F.

Die Elemente Chlor, Brom, Jod, Fluor nehmen demnach, wenn sie sich mit Wasserstoff vereinigen, immer nur ein Atom desselben auf, unter Bildung einer Molekel der Verbindung. Solche Elemente hat man als einwerthige bezeichnet. Als einwerthig sind ferner die Elemente anzusehen, welche mit Chlor, Brom, Jod oder Fluor Verbindungen solcher Art bilden, dass ein Atom des Elementes auf ein Atom der letzteren kommen.

Wenn wir weiter die Verbindungen des Wasserstoffes mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur vergleichen, so gelangen wir zu den Verbindungen:

Wasser	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff
H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te.

Diese Elemente, von denen also je ein Atom sich mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigen, nennt man zweiwerthige.

Es giebt ferner eine dritte Gruppe von Elementen, von welchen ein Atom sich mit drei Atomen Wasserstoff verbindet, wie:

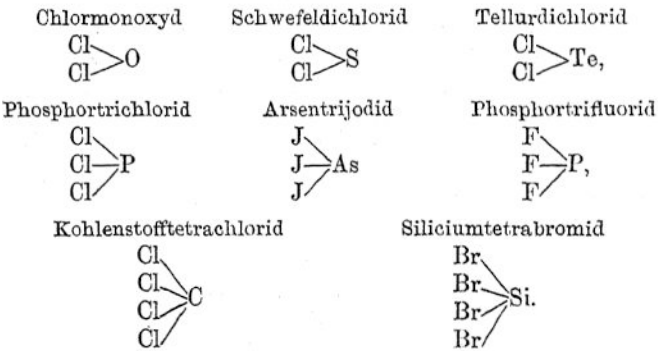
Ammoniak	Phosphorwasserstoff	Arsenwasserstoff	Borwasserstoff
NH_3	PH_3	AsH_3	BH_3.

Diese Elemente sind dreiwerthige. Endlich nennen wir diejenigen Elemente, von denen ein Atom sich mit vier Atomen Wasserstoff verbindet, vierwerthige, wie Kohlenstoff und Silicium:

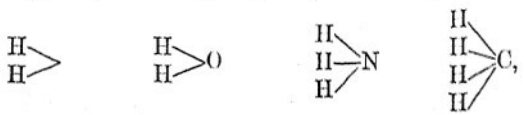
Methan	Siliciumwasserstoff
CH_4	SiH_4.

Wie man hieraus ersieht, vereinigt sich ein Atom der Elemente der ersten Gruppe mit einem Atom Wasserstoff zu einer Molekel, während die der zweiten Gruppe zwei Atome Wasserstoff erfordern, um eine Molekel zu bilden, die der dritten Gruppe aber sich mit drei und die der vierten mit vier Atomen Wasserstoff zu einer Molekel verbinden.

Dieselben Beziehungen beobachtet man, wenn die Nichtmetalle sich mit Chlor oder einem anderen Elemente der ersten Gruppe vereinigen:



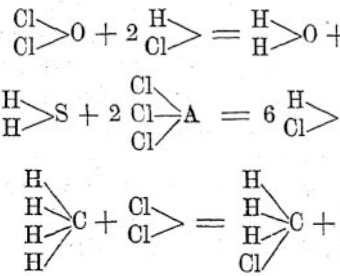
Von dieser verschiedenen Werthigkeit der Elemente hängen die Verbindungsverhältnisse derselben unter einander ab. Verbindet sich ein einwerthiges Element mit einem anderen einwerthigen Elemente, so wird die entstehende Verbindung immer aus einem Atome von jedem Elemente bestehen, z. B. HCl, NaCl etc. Wenn man allgemein die Elemente mit $\overset{I}{E}$, $\overset{II}{E}$, $\overset{III}{E}$, $\overset{IV}{E}$ bezeichnet, so werden die verschiedenen Verbindungen dargestellt durch $\overset{I}{E} + \overset{I}{E}$, $\overset{II}{E} + 2\overset{I}{E}$, $\overset{III}{E} + 3\overset{I}{E}$, $\overset{IV}{E} + 4\overset{I}{E}$ u. s. f. Man gelangt also zu ganz bestimmten Formen oder Typen für die Verbindungen der verschiedenen Elemente, welche durch die oben bezeichneten Formeln für Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan dargestellt sind. Diese vier Schemata von Verbindungen sind vergleichbar mit den früher von Gerhardt und Laurent aufgestellten Typen (s. Bd. III, Organische Chemie):



von welchen die chemischen Verbindungen, als durch Substitution entstanden, abgeleitet werden.

Die Elemente einer Gruppe sind unter sich gleichwerthig oder äquivalent, oder können sich Atom für Atom ersetzen, während ein zweiwerthiges Element äquivalent mit zwei einwerthigen; ein drei-

werthiges mit drei einwerthigen oder einem zweiwerthigen und einem einwerthigen ist, wie folgende Beispiele zeigen:



Die Elemente der zweiten und dritten Gruppe bilden aber ausserdem noch mit denen der ersteren, unter anderen, folgende Verbindungen:

	Selentetrachlorid $SeCl_4$		Tellurtetrabromid $TeBr_4$,
Ammoniumchlorid NH_4Cl	Phosphoniumjodid PH_4J	Phosphorpentachlorid PCl_5	Phosphorpentafluorid PF_5.

Von diesen entsteht Ammoniumchlorid oder Salmiak durch Vereinigung von Ammoniak mit Chlorwasserstoff oder Salzsäure; es besteht aber nur im festen Zustande; erhitzt man es, so verflüchtigt es sich scheinbar ohne Zersetzung; man kann aber, wie schon früher ausgeführt wurde, nachweisen, dass der Dampf ein Gemisch von Salzsäure und Ammoniak ist, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. Sein Volumgewicht entspricht daher auch nicht, wie ebenfalls bereits ausgeführt wurde, dem Avogadro'schen Gesetze; bestände dasselbe aus gleichartigen Molekeln NH_4Cl, so sollte es die Dichte

$$\frac{35{,}37 + 14{,}01 + 4}{2} = 26{,}69$$

haben; die Dichte ist aber nur die Hälfte dieser Zahl oder 13,345, da vier Raumtheile zwei Raumtheile Ammoniak und zwei Chlorwasserstoff enthalten.

Phosphoniumjodid, welches durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit Phosphorwasserstoff entsteht, verhält sich gerade so, und ebenfalls das Phosphorpentachlorid, das durch Verbindung gleicher Molekeln Chlor und Phosphortrichlorid erhalten wird. Erhitzt man es, so giebt es erst einen farblosen Dampf, welcher aber mit Steigerung der Temperatur sich mehr und mehr grünlich färbt, indem die Verbindung wieder in die Elemente zerfällt, was auch die Bestimmung des Volumgewichtes beweist (s. S. 104).

Früher nahm man an, dass der chemische Werth der Elemente, wie er sich aus ihren Verbindungen mit Wasserstoff ergiebt, constant

sei, und dass die Verbindungen, welche beim Erhitzen wieder in die Molekeln zerfallen, aus deren Vereinigung sie entstanden sind, als Molecularverbindungen aufzufassen seien. Seitdem ist das Phosphorpentafluorid entdeckt worden, das auch bei hoher Temperatur beständig ist und dessen Volumgewicht im Gaszustande der Formel PF_5 entspricht. Hieraus und aus verschiedenen anderen Gründen, welche erst später erörtert werden können, ist man zum Schluss gekommen, dass die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig und fünfwerthig, die der Schwefelgruppe aber zweiwerthig und vierwerthig sind; der höhere chemische Werth sich aber nur dann geltend macht, wenn die Verbindungen Elemente der Chlorgruppe enthalten.

(50) Der Sauerstoff ist stets zweiwerthig; derselbe bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen; mit Wasserstoff vereinigt er sich zu Wasser oder Wasserstoffmonoxyd, H_2O, und zu Wasserstoffperoxyd oder Wasserstoffdioxyd, H_2O_2. Die Constitution (s. S. 129) dieser zwei Oxyde ist leicht zu erklären; vereinigt sich ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff, so bleibt im letzteren eine Verbindungseinheit frei, die ein zweites Atom Wasserstoff anziehen kann, wodurch eine gesättigte Verbindung, das Wasser, entsteht. Statt Wasserstoff kann aber auch Sauerstoff hinzutreten, wobei wieder eine freie Verbindungseinheit bleibt, die mit Wasserstoff gesättigt werden muss, um eine geschlossene Molekel zu bilden:

Wasser	Wasserstoffdioxyd
H—O—H,	H—O—O—H.

Während Chlor und Wasserstoff nur eine Verbindung bilden, kennt man folgende, welche zugleich auch Sauerstoff enthalten:

Unterchlorige Säure	$ClOH$,
Chlorige Säure	ClO_2H,
Chlorsäure	ClO_3H,
Perchlorsäure	ClO_4H.

Man hat angenommen, dass dieselbe in ähnlicher Weise wie die Oxyde des Wasserstoffes entstehen und folgende Constitution haben:

Cl—O—H
Cl—O—O—H
Cl—O—O—O—H
Cl—O—O—O—O—H.

Dagegen sprechen aber gewichtige Gründe. Wasserstoffperoxyd ist eine unbeständige Verbindung, welche leicht in Wasser und Sauerstoff zerfällt; ähnlich verhalten sich andere Peroxyde, in welchen Sauerstoff mit Sauerstoff verbunden ist. Man müsste demnach erwarten, dass die Oxysäuren des Chlors um so leichter sich zersetzten, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Nun ist gerade das Umgekehrte der Fall;

die Perchlorsäure ist die beständigste derselben. Man nimmt deshalb und auch aus anderen Gründen an, Chlor sowie die ihm ähnlichen Elemente, Brom und Jod, treten in ihren Sauerstoffverbindungen einwerthig, dreiwerthig, fünfwerthig und siebenwerthig auf und giebt obigen Säuren folgende Constitution:

Unterchlorige Säure H—O—Cl,

Chlorige Säure . . H—O—Cl=O,

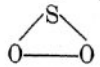
Chlorsäure . . .

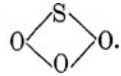
Perchlorsäure . .

Schwefel bildet zwei Oxyde, welche sich mit Wasser zu Säuren vereinigen:

Schwefeldioxyd SO_2, Schweflige Säure SO_3H_2,
Schwefeltrioxyd SO_3, Schwefelsäure SO_4H_2.

Wenn Schwefel zweiwerthig ist, so müssen in den Oxyden je zwei Sauerstoffatome mit einander und zwei durch eine Verbindungseinheit an Schwefel gekettet sein:

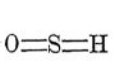
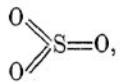
Schwefeldioxyd 

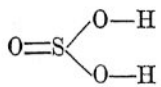
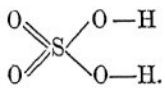
Schwefeltrioxyd 

Dieselben würden dann, wie man sich ausdrücken kann, geschlossene Atomketten bilden, die Säuren aber offene:

H—O—S—O—O—H, H—O—O—S—O—O—H.

Bei der Beständigkeit dieser Verbindungen erscheint eine solche Constitution sehr zweifelhaft, weshalb man annimmt, dass Schwefel, Selen und Tellur, welche ähnliche Verbindungen bilden, in denselben vierwerthig und sechswerthig seien:

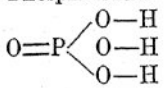
 

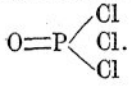
Die Elemente der Stickstoffgruppe sind, wie in den Chlorverbindungen, auch in ihren Verbindungen mit Sauerstoff dreiwerthig und fünfwerthig:

Stickstofftrioxyd N_2O_3, Stickstoffpentoxyd N_2O_5.

Phosphorsäure



Phosphoroxychlorid

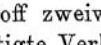


Ebenso in ihren Schwefelverbindungen:

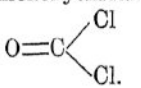
Phosphortrisulfid P_2S_3, Phosphorpentasulfid P_2S_5.

Kohlenstoff und Silicium sind constant vierwerthig; unter der sehr grossen Anzahl von Verbindungen, welche der erstere bildet, findet sich nur eine Ausnahme, das Kohlenmonoxyd, CO, in dem der Kohlenstoff zweiwerthig erscheint; man nimmt aber an, dass es eine ungesättigte Verbindung sei oder freie Verbindungseinheiten enthalte, da es sich sehr leicht mit Sauerstoff und Chlor zu Verbindungen von vierwerthigem Kohlenstoff vereinigt:

Kohlendioxyd



Kohlenoxychlorid

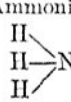


(51) Wie die Metalloïde, so zerfallen auch die Metalle in verschiedene Gruppen, von denen jede solche Elemente enthält, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften nahe stehen. Die Eintheilung der Metalloïde in vier Gruppen ist aus der Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen hervorgegangen, welche diese Elemente mit Wasserstoff bilden; die Metalle lassen sich auf diese Weise nicht in Gruppen ordnen, weil sie, mit Ausnahme des Antimons, welches dem Arsen sehr nahe verwandt ist, keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen bilden. Einige derselben vereinigen sich aber, wie auch alle Metalloïde, mit den einwerthigen Alkoholradicalen zu flüchtigen Verbindungen, welche, wie die Hydride (Wasserstoffverbindungen) geeignet sind, die Quantivalenz eines Elementes zu bestimmen, indem eine jede dieser Verbindungen an der Stelle eines Wasserstoffatoms ein einwerthiges Radical, wie z. B. Methyl, CH_3, enthält, wie dieses die folgende Zusammenstellung zeigt:

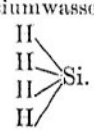
Chlorwasserstoff

Wasser

Ammoniak



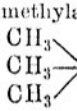
Siliciumwasserstoff



Methylchlorid

Methyloxyd

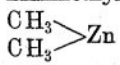
Trimethylamin



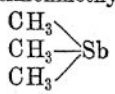
Siliciummethyl

Die bis jetzt bekannten flüchtigen Methylverbindungen der Metalle sind die folgenden:

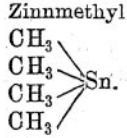
Zinkmethyl



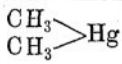
Antimonmethyl



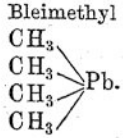
Zinnmethyl



Quecksilbermethyl



Bleimethyl



Man kennt ausserdem auch die entsprechenden Verbindungen des Aethyls, C_2H_5, und noch einige andere.

Diesen flüchtigen Wasserstoff- und Methylverbindungen entsprechen weiter bei den Metalloïden, wie bei den Metallen, die Verbindungen mit den Elementen der Chlorgruppe, welche, wenn sie ohne Zersetzung flüchtig sind, ebenfalls zur Feststellung der Quantivalenz eines Elementes verwendet werden können. Dieses gilt besonders für die Metalle, da alle sich mit Chlor und den damit verwandten Elementen verbinden lassen und einige dieser Verbindungen leicht verdampfbar sind.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$TlCl$	$BeCl_2$	$InCl_3$	$SnCl_4$	$NbCl_5$	WCl_6
—	$HgCl_2$	$SbCl_3$	$TiCl_4$	$TaCl_5$	—
—	$PbCl_2$	$BiCl_3$	$GeCl_4$	—	—
			$ZrCl_4$		

Ausser diesen ist noch das Volumgewicht der folgenden Verbindungen bekannt:

$HgCl$, VCl_4, UCl_4, $MoCl_5$, WCl_5, Cu_2Cl_2, Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6, Fe_2Cl_6.

(52) Wenn wir nun annehmen, dass die Quantivalenz eines Elementes durch die Anzahl einwerthiger Elemente ausgedrückt ist, welche sich mit einem Atom zu einer in Dampfform bestehenden Verbindung vereinigen können, so müssen wir Vanadin und Uran als vierwerthig, und das Molybdän als fünfwerthig betrachten. Wolfram dagegen, welches zwei flüchtige Chloride bildet, erscheint zugleich als fünfwerthig und sechswerthig; dasselbe schliesst sich aber in allen seinen chemischen Beziehungen enge an Molybdän und Uran an, und die anderen Verbindungen dieser drei Metalle deuten alle darauf hin, dass sie sechswerthig sind. Was nun das Vanadin betrifft, so ist dasselbe dem Phosphor äusserst nahe verwandt; es bildet wie dieser ein Oxychlorid, $VOCl_3$, und zeigt ein von den sicher vierwerthigen Elementen ganz verschiedenes Verhalten. Hieraus geht hervor, dass zur Bestimmung der Quantivalenz eines Elementes sich die Chlorverbindungen viel weniger eignen, als die des Wasserstoffes, und zwar nicht nur bei den Metallen, sondern auch bei den nichtmetallischen Elementen.

Noch schlechter als die Chloride eignen sich zur Feststellung des chemischen Werthes die flüchtigen Bromide und Jodide, da die Verwandtschaft des Broms und Jods zu den Nichtmetallen und den Metallen im Allgemeinen geringer ist, als die des Chlors.

Bei den Metallen kommt noch hinzu, dass die meisten ihrer Chloride, Bromide und Jodide entweder nicht flüchtig sind, oder erst bei einer so hohen Temperatur verdampfen, dass die Volumgewichte ihrer Dämpfe bis jetzt nicht bestimmt werden konnten. Man muss sich deshalb in der Mehrzahl der Fälle mit dem scheinbaren chemischen Werthe begnügen, welcher durch die Anzahl der Chloratome gegeben ist, die sich mit einem Atome des Metalles vereinigen.

(53) Als einwerthig betrachtet man gewöhnlich die Alkalimetalle, sowie Silber und Thallium, und als zweiwerthig die Metalle der alkalischen Erden, die der Magnesiumgruppe, sowie Kupfer und Quecksilber.

Von diesen Annahmen sind einzelne wohl richtig. So fanden V. Meyer und Mensching, dass der Dampf des Kaliumjodids das specifische Gewicht 5,85 hat, wonach ihm die Molecularformel KJ zukommt[1]) und die Alkalimetalle einwerthig sind, während die Metalle der Magnesiumgruppe stets zweiwerthig auftreten; denn neben den oben erwähnten kennt man noch folgende flüchtige Verbindungen:

$$Cd\,Br_2,\ Cd\,J_2$$
$$Be\,(C_2H_5)_2,\ Mg\,(C_2H_5)_2,\ Cd\,(C_2H_5)_2.$$

Auch Quecksilber ist stets zweiwerthig, und man darf als ziemlich sicher annehmen, dass das Kupfer, welches in seinen chemischen Eigenschaften dem Quecksilber sehr nahe steht, ebenfalls zweiwerthig ist. Beide Metalle bilden je zwei Chloride:

Mercurochlorid . .	Hg_2Cl_2,	Mercurichlorid . .	$HgCl_2$,
Cuprochlorid . . .	Cu_2Cl_2,	Cuprichlorid . . .	$CuCl_2$.

Von diesen ist das Moleculargewicht des Mercurichlorids durch das Volumgewicht des Dampfes bestimmt, und da das Metall zweiwerthig ist, wie seine Methylverbindung zeigt, so drückt man die Constitution der beiden Chloride durch folgende Formeln aus:

Mercurochlorid:	Mercurichlorid:
Cl—Hg—Hg—Cl,	Cl—Hg—Cl.

Den entsprechenden Kupferverbindungen giebt man die analogen Formeln:

Cuprochlorid:	Cuprichlorid:
Cl—Cu—Cu—Cl,	Cl—Cu—Cl.

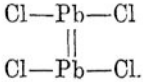
Wie V. und C. Meyer gezeigt haben, entspricht das Volumgewicht des Cuprochlorids der Formel Cu_2Cl_2[2]), während die Molekeln

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 582. — [2]) Ibid. **12**, 1116.

des gasförmigen Mercurochlorids aus $HgCl$ bestehen, indem entweder die Molekel Hg_2Cl_2 sich spaltet oder der Dampf ein Gemisch der Molekeln $HgCl_2$ und Hg ist[1]).

Zu derselben natürlichen Gruppe gehört auch das Silber, welches indessen nur ein Chlorid, $AgCl$, bildet; dasselbe hat in allen seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit den niederen Chloriden des Kupfers und Quecksilbers, und man darf es daher ebenfalls als zweiwerthiges Element betrachten, obgleich es kein Dichlorid bildet.

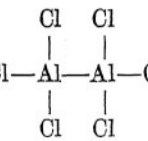
Blei tritt in seinen Verbindungen mit den Alkoholradicalen als vierwerthiges Element auf, weshalb man annahm, dass es denselben Werth in seinem Chlorid habe, welches demnach zwei Atome des Metalles enthalte, die durch je zwei Verbindungseinheiten an einander gekettet seien. Wie aber Roscoe gezeigt hat, entspricht seine Dampfdichte der Molecularformel $PbCl_2$, wonach es zweiwerthig wäre[2]). Nun existirt aber auch ein Bleitetrachlorid $PbCl_4$, allerdings nur bei niedriger Temperatur, das Dichlorid hat daher wohl folgende Constitution:



Beim Erhitzen aber zerfällt es in einfachere Molekeln, wie das Stannochlorid (s. unten).

Calcium, Strontium und Baryum haben in vielen Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit dem Blei und bilden mit ihm eine isomorphe Gruppe, was darauf hindeutet, dass sie denselben chemischen Werth haben, obgleich sie nur Dichloride und keine Tetrachloride bilden.

Aluminium vereinigt sich mit den Elementen der Chlorgruppe zu den flüchtigen Verbindungen Al_2Cl_6, Al_2Br_6 und Al_2J_6. Die Molekel dieser Verbindungen enthält also zwei Atome des Metalles, welche mit einander verbunden sein müssen, und die einfachste Annahme ist, dass das Aluminium vierwerthig ist:



Dem entsprechend hat Aluminiummethyl unter 160° die Molecularformel $Al_2(CH_3)_6$, bei 220° aber $Al(CH_3)_3$, wonach Aluminium dreiwerthig wäre, und man zum Schluss berechtigt ist, dass das Chlorid bei höherer Temperatur analog die Molekeln $AlCl_3$ bilde, was durch

---

[1]) Die Molekeln des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks bestehen im Gaszustande aus einzelnen Atomen. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1196.

den Versuch nicht festgestellt werden konnte, da beim stärkeren Erhitzen Zersetzung unter Abgabe von Chlor eintritt.

Dass die Metalle der Aluminiumgruppe dreiwerthig sind, findet eine Stütze in dem Volumgewichte des Indiumchlorids, welches die Molecularformel $InCl_3$ ergiebt[1]), während die des Galliumchlorids Ga_2Cl_6 ist[2]). Auch das Thallium schliesst sich an diese Gruppe an: sein Trichlorid, $TlCl_3$ oder Tl_2Cl_6, ist aber eine unbeständige Verbindung, während Thalliummonochlorid, TlCl, unzersetzt flüchtig ist[3]). Es scheint demnach, dass Thallium ein- und dreiwerthig ist.

Aluminium ist durch den Isomorphismus vieler Salze mit denen des Eisens verknüpft, dessen höchstes Chlorid die Molecularformel Fe_2Cl_6 hat, wonach Eisen ebenfalls entweder vierwerthig oder dreiwerthig ist. Dasselbe bildet noch ein niedriges Chlorid, dem die einfachste Formel $FeCl_2$ zukommt, welche man verdoppelt hat, indem man annahm, die Constitution dieser Chloride sei analog der der Chlorkohlenstoffe:

Hexachloräthan:	Tetrachloräthylen:
CCl_3	CCl_2
|	||
CCl_3	CCl_2
Ferrichlorid:	Ferrochlorid:
$FeCl_3$	$FeCl_2$
|	||
$FeCl_3$	$FeCl_2$.

V. Meyer hat nun die Dampfdichte des Ferrochlorids bei Gelbgluth bestimmt und erhielt dafür die Zahlen 6,38 und 6,67, während die berechneten Werthe sind für:

$FeCl_2$	Fe_2Cl_4
4,39	8,78.

Hieraus scheint hervorzugehen, dass Ferrochlorid bei niedriger Temperatur aus den Molecülen Fe_2Cl_4 besteht, welche beim stärkeren Erhitzen in $FeCl_2$ zerfallen[4]).

Wie schon oben erwähnt, sind die Elemente der Chromgruppe sechswerthig, obgleich nur Wolfram ein Hexachlorid bildet. Man kennt aber ausser diesem noch folgende flüchtige Verbindungen:

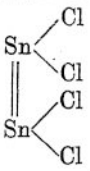
$$CrF_6, \quad CrO_2Cl_2, \quad WOCl_4.$$

Die Elemente der Zinngruppe sind vierwerthig. Neben den oben erwähnten Verbindungen sind unter anderen noch folgende flüchtige Verbindungen bekannt, deren Constitution nicht zweifelhaft ist:

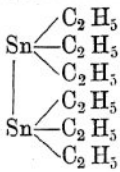
---

[1]) V. und C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 611. — [2]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **93**, 294 u. 329. — [3]) Roscoe, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 1196. — [4]) Ibid. **17**, 1335.

Stannochlorid:



Stannostanniäthyl:



Die Dampfdichte des Stannochlorids ist von Meyer und Züblin ermittelt worden, welche fanden, dass es die Molecularformel Sn_2Cl_4 bei 619 bis 697° hat, während bei 880 bis 970° es in die Molekeln $SnCl_2$ zerfällt[1]).

Die Elemente der Antimongruppe schliessen sich an die des Stickstoffs an und sind wie diese drei- und fünfwerthig, wie ausser den schon erwähnten noch folgende Verbindungen zeigen:

$$SbCl_5, \quad NbOCl_3.$$

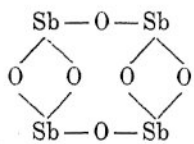
Von diesen ist das Nioboxychlorid unzersetzt flüchtig, während Antimonpentachlorid, dem Phosphorpentachlorid analog, bei höherer Temperatur in Chlor und das Trichlorid zerfällt, sich aber unter vermindertem Druck ohne Zersetzung verflüchtigt[2]).

In der Goldgruppe sind keine flüchtigen Verbindungen mit Halogenen oder Alkoholradicalen bekannt, weshalb wir uns mit dem scheinbaren Werthe ihrer Elemente begnügen müssen, wie auch, wie schon erwähnt, in vielen anderen Fällen, wobei wir nicht vergessen dürfen, dass die daraus abgeleiteten Formeln der Verbindungen nicht die Moleculargrösse darstellen.

So haben wir triftige Gründe, anzunehmen, dass die einfachen Formeln, mit denen wir die Zusammensetzung der Metalloxyde ausdrücken, keine Molecularformeln sind, wie z. B. die folgenden:

Kaliumoxyd, K_2O, Zinkoxyd, ZnO, Antimonoxyd, Sb_2O_3.

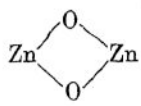
Die Metalle dieser Verbindungen sind nämlich flüchtig, und wenn die Molecüle dieser Oxyde so klein wären, so dürfte man erwarten, dass sie sich leicht verflüchtigen liessen, was nicht der Fall ist. Das Antimon bildet mit Arsen und Phosphor eine natürliche Gruppe; die Trioxyde der zwei ersteren haben aber die Molecularformeln As_4O_6 und Sb_4O_6, und die Constitution des letzteren wird daher wohl durch die folgende Formel ausgedrückt:



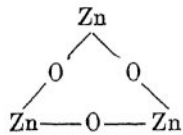
[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 811. — [2]) Anschütz und Evans, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1944.

Die Trioxyde des Phosphors und Antimons haben demnach wahrscheinlich eine analoge Constitution.

Das Zink ist zweiwerthig und die Constitution seines Oxydes kann daher sein:



oder



u. s. w.

Dieselben Betrachtungen müssen wir auf andere Metallverbindungen ausdehnen, wie die Salze; über diesen Gegenstand wird in Band II Weiteres erwähnt werden.

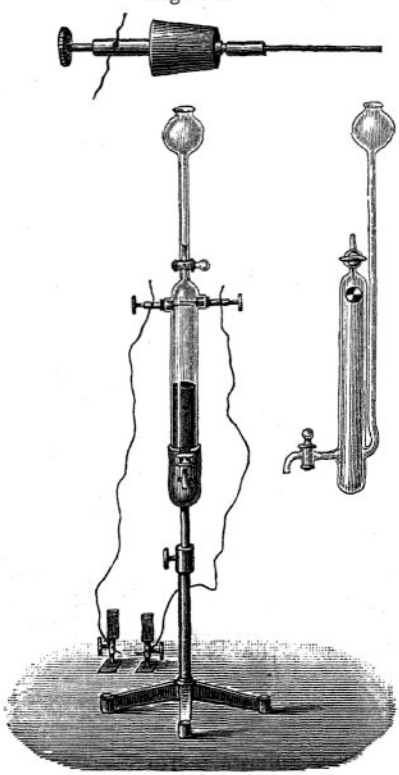
Die nachfolgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Werthigkeiten einer Anzahl Elemente:

	Werthigkeit		Werthigkeit
Aluminium	4	Natrium	1
Antimon	3, 5	Nickel	2, 4
Arsen	3, 5	Niob	5
Baryum	2	Osmium	2, 4, 6, 8
Beryllium	2	Palladium	2, 4, 6
Blei	2, 4	Phosphor	3, 5
Bor	3	Platin	2, 4, 6
Brom	1, 3, 5, 7	Quecksilber	2
Cadmium	2	Rhodium	2, 4, 6
Cäsium	1	Rubidium	1
Calcium	2	Ruthenium	2, 4, 6, 8
Cer	4	Sauerstoff	2
Chlor	1, 3, 5, 7	Schwefel	2, 4, 6
Chrom	4, 6	Selen	2, 4, 6
Didym	4	Silber	1
Eisen	2, 4, 6	Silicium	4
Erbium	2	Stickstoff	3, 5
Fluor	1	Strontium	2
Gallium	4	Tantal	5
Gold	1, 3	Tellur	2, 4, 6
Indium	3	Thallium	1, 3
Iridium	2, 4, 6	Thorium	4
Jod	1, 3, 5, 7	Titan	4
Kalium	1	Uran	4, 6
Kobalt	2, 4	Vanadin	3, 5
Kohlenstoff	4	Wasserstoff	1
Kupfer	2	Wismuth	3, 5
Lanthan	4	Wolfram	6
Lithium	1	Yttrium	4
Magnesium	2	Zink	2
Mangan	2, 4, 6, 7	Zinn	4
Molybdän	6	Zirkon	4

(54) Zur Demonstration der Werthigkeit hat B. Lepsius[1]) einen Apparat construirt, in welchem die volumetrische Zerlegung gasförmiger Wasserstoffverbindungen mittelst des Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen bewirkt wird. Die Einrichtung derselben geht aus Fig. 35 hervor.

An einem calibrirten Glasrohre von etwa 40 mm Durchmesser und 300 mm Länge sind zwei Glashähne und ein 10 mm weites Steigrohr, welches 200 mm über dem Hahn in eine Birne ausläuft, angeschmolzen. In einer Entfernung von 40 mm des oberen Glashahnes befinden sich zwei Ansätze von 15 mm Länge und gleichem Durchmesser, welche zur Einführung der Kohlenelektroden, aus dünnen Kohlenstäbchen von 2 mm Durchmesser bestehend, dienen; letztere werden in eine Kupferhülse gesteckt. Die Anordnung ist aus der Skizze der Seitenansicht ersichtlich. Zur Erzeugung eines Lichtbogens in dem Messrohre müssen die beiden Kohlenstäbchen beweglich und der Abstand von einander regulirbar sein. Dies lässt sich am einfachsten durch Einführen der die Elektroden führenden Kupferstange in Gummistopfen bewirken. Durch leichten Druck lassen sich die in der Messröhre über einander liegenden Kohlen leicht nähern, so dass nach Verbindung mit der Stromquelle ein Lichtbogen entsteht. Ein Strom von 30 Volt Spannung genügt, indess ist ein stärkerer regulirbarer Strom von etwa 60 Volt Spannung vorzuziehen. Zur Ausführung eines Versuches wird der Apparat mit Quecksilber gefüllt, bis letzteres aus dem oberen Hahn des Messrohres abläuft und alsdann mit dem zu zersetzenden Gase beschickt. Letzteres bewirkt man durch Aufsetzen des Gaszuführungsschlauches auf den Ansatz

Fig. 35.

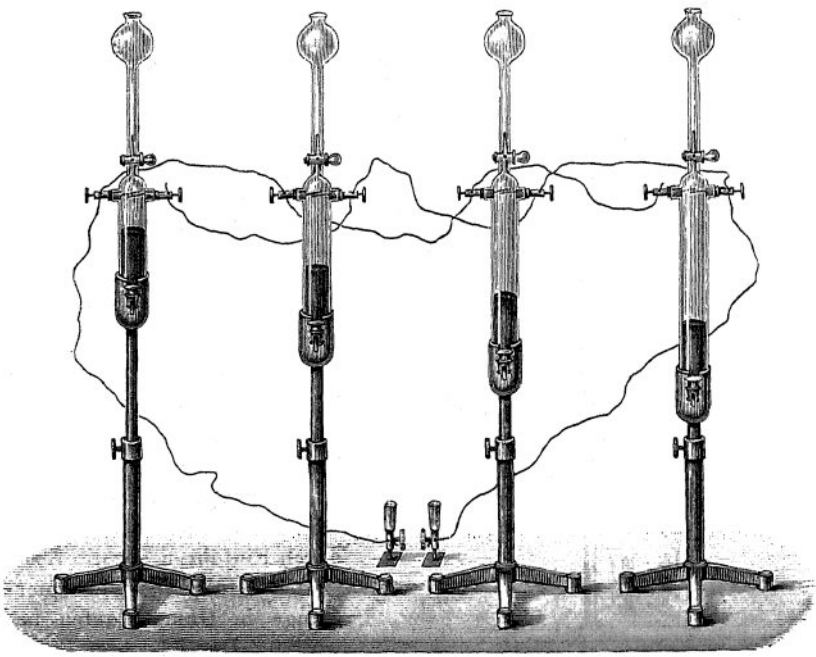


[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 1418.

des oberen Hahnes und Ausfliessenlassen von Quecksilber aus dem unteren.

Um nun beispielsweise die Wasserstoffvolume zu vergleichen, welche durch Zersetzung der Hydride von Jod, Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff entstehen, füllt man vier der beschriebenen und unter einander verbundenen Apparate mit gleichen Mengen, etwa 100 ccm, Jodwasserstoff, HJ, Schwefelwasserstoff, H_2S, Phosphorwasserstoff, H_3P, und Methan, H_4C, und entzündet den Lichtbogen, zuerst im Jodwasserstoff und dann in den übrigen, oder gleichzeitig in den vier

Fig. 36.



Apparaten. Fig. 36 zeigt die Anordnung der Apparate, welche derart neben einander geschaltet sind, dass die vier Gase gleichzeitig zersetzt werden.

Sämmtliche Gase werden unter Abscheidung der mit Wasserstoff verbundenen Elemente durch Einwirkung des Lichtbogens zerlegt, so dass die nach der Zersetzung resultirenden Wasserstoffmengen gemessen werden können, sobald Abkühlung der Gase stattgefunden hat und das Quecksilber ins Niveau gestellt wird. Hat man 100 ccm der bezeichneten Gase angewendet, so werden 50, 100, 150 und 200 ccm Wasserstoff erhalten; die Volume verhalten sich demnach wie 1 : 2 : 3 : 4, so dass sich für die genannten Elemente die Werthigkeiten I, II, III, IV ergeben.

Zur Demonstration der Valenz der Metalle als Vorlesungsversuch wendet B. Lepsius die von Nilson und Peterson[1]) herrührende Methode zur Bestimmung der Atomgewichte der Metalle der seltenen Erden an, welche darauf beruht, dass eine abgewogene Menge Metall im trockenen Chlorwasserstoffgase erhitzt, in Chlormetall übergeführt und das freiwerdende Wasserstoffgas dem Volum nach gemessen wird. Wendet man zu dem Versuche ein ein-, zwei- und dreiwerthiges Metall an und zersetzt eine den Atomgewichten proportionale Gewichtsmenge, so verhalten sich die erhaltenen Volume Wasserstoff wie 1 : 2 : 3. Als Beispiel diene die Bildung der Chloride der Metalle Thallium, Zink und Aluminium.

$$\begin{array}{rcrcrcl} 2\,Tl & + & 2\,HCl & = & 2\,TlCl & + & H_2 \\ 408\,(mg) & & 73\,(mg) & & 479\,(mg) & & 2\,(mg), \end{array}$$

2 mg Wasserstoff entsprechen normal 22,32 ccm.

$$\begin{array}{rcrcrcl} 2\,Zn & + & 4\,HCl & = & 2\,ZnCl_2 & + & 2\,H_2 \\ 130\,(mg) & & 146\,(mg) & & 272\,(mg) & & 4\,(mg) \end{array}$$

4 mg Wasserstoff = 44,64 ccm.

$$\begin{array}{rcrcrcl} 2\,Al & + & 6\,HCl & = & 2\,AlCl_3 & + & 3\,H_2 \\ 54\,(mg) & & 219\,(mg) & & 277\,(mg) & & 6\,(mg) \end{array}$$

6 mg Wasserstoff = 66,96 ccm.

Zur Ausführung des Versuches bedient sich Lepsius des in Fig. 37 (a. f. S.) abgebildeten Apparates. Zur Entwickelung von trockenem Chlorwasserstoffgas (aus sublimirtem Chlorammonium in Stücken und concentrirter Schwefelsäure) dient der bekannte Nordblad'sche Apparat. Der Waschapparat desselben wird zum Trocknen des Gases mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Mit dem Apparate selbst steht ein etwa 40 cm langes und 15 mm weites Verbrennungsrohr in Verbindung, welches mit den abgewogenen Mengen der betreffenden Metalle beschickt wird. Zum Auffangen des Wasserstoffgases dienen drei calibrirte Messröhren. Um ein Umschalten der Messröhren zu vermeiden und die drei Gasvolume in einem Apparate vergleichen bezw. messen zu können, theilt sich das mit Quecksilber abgeschlossene Rohr, in welches die Gase aus dem Verbrennungsrohre zunächst eintreten, oberhalb des Quecksilberabschlusses unter einem Winkel von 120° in drei Arme, welche zunächst genau horizontal laufen und alsdann im rechten Winkel aufwärts gebogen sind. Jedes Messrohr hat circa 100 ccm Voluminhalt; die drei Röhren stehen mit einem Steigrohre, an welches ein Hahn zum Entleeren der Flüssigkeit angeschmolzen ist, in Verbindung. Der ganze Glasapparat wird in einen eisernen Dreifuss mit drehbarer Messingfassung und Stellschrauben eingesetzt. Man füllt nun den ganzen Apparat mit fünf-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1886, S. 33.

procentiger Kalilauge, schiebt die oben angegebenen Mengen von Thallium, Zink und Aluminium in einer Entfernung von etwa 10 cm in das Verbrennungsrohr und verdrängt bei geöffneten Hähnen die Luft mittelst eines langsamen Stromes von Chlorwasserstoffgas. So-

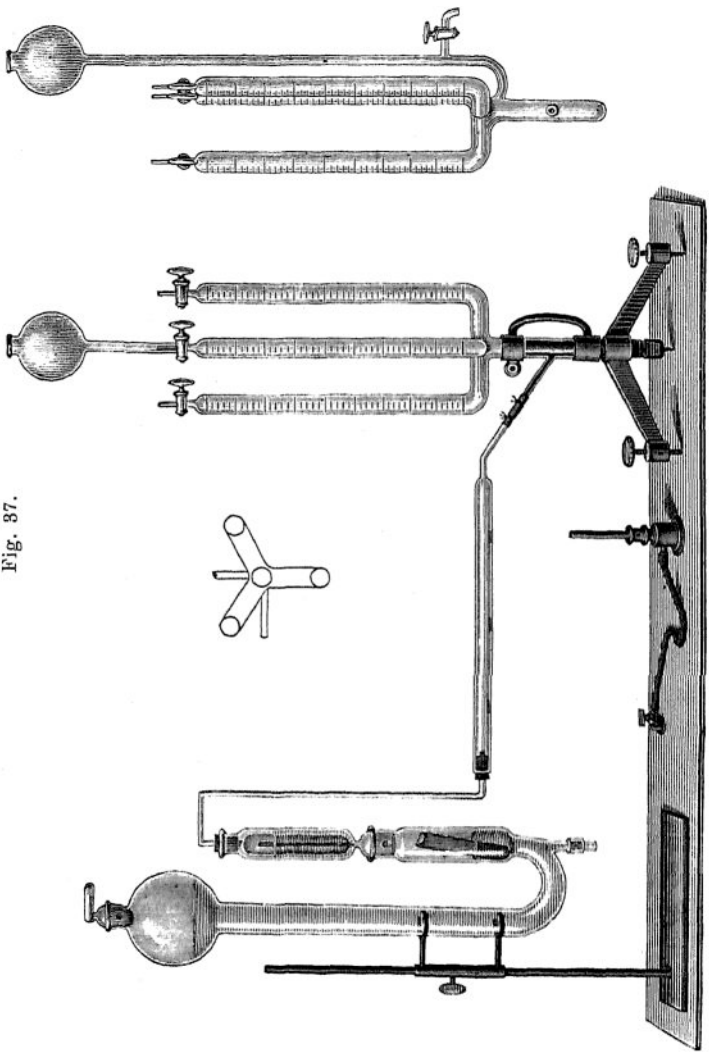


Fig. 37.

bald letzteres vollständig von der Kalilauge absorbirt wird, werden die Hähne geschlossen und nun zunächst das Thallium durch Erhitzen mit der Gaslampe in Chlorid übergeführt. Der Messapparat wird mit Hülfe einer Stellschraube derart geneigt, dass das Wasserstoffgas nur in eine der drei Messröhren eintreten kann und das Erhitzen so lange

fortgesetzt, bis das Volum sich nicht weiter vergrössert und nur Chlorwasserstoff eintritt. Man dreht jetzt mit Hülfe der Handhabe den Dreifuss um 120°, so dass die Gasblasen nunmehr in die zweite Messröhre aufsteigen müssen. Die Zersetzung des Zinks geschieht nun wie die des Thalliums, und nach Beendigung derselben dreht man den Dreifuss wiederum um 120°, um das durch Ueberführen des Aluminiums in Chlorid freiwerdende Wasserstoffgas in das dritte Messrohr aufnehmen zu können.

Stellt man nach Beendigung des Versuches und Erkaltenlassen des Apparates denselben mit Hülfe der Stellschrauben vertical und das Niveau im Steigrohr gleich mit den drei Niveaus der Messröhren, so verhalten sich die Wasserstoffvolume wie 1 : 2 : 3. Zur Umrechnung der feucht gemessenen Gasvolume auf Normalvolume verfährt man wie früher angegeben.

Chemische Nomenclatur.

(55) Die Völker des Alterthums kannten nur sieben Metalle, nämlich Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Eisen, Blei und Quecksilber, von denen die sechs ersten Homer schon erwähnt; das Quecksilber wurde erst später entdeckt, war aber im ersten Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung schon ganz bekannt. Diese sieben Metalle wurden schon in frühester Zeit mit den damals bekannten sieben Himmelskörpern unseres Sonnensystems in Verbindung gebracht und erhielten deren Namen. Das glänzende Gold wurde *Sol* genannt, das weisse Silber *Luna*, das Kupfer, das hauptsächlich von Cypern geholt wurde, erhielt seinen Namen (*Cuprum*) von dieser Insel und wurde auch nach deren Schutzgöttin Venus genannt. Das Zinn war dem Jupiter gewidmet, das Eisen dem Kriegsgott Mars, das träge schwere Blei dem Saturn und das bewegliche flüssige Quecksilber dem flüchtigen Götterboten Mercur. In den alchemistischen Schriften findet man nicht nur allgemein diese Namen, sondern die Zeichen der Himmelskörper dienen zugleich auch als Symbole für die betreffenden Metalle, deren alte Namen noch jetzt zum Theil in der Pharmacie gebräuchlich sind. Wie schon in der geschichtlichen Einleitung erwähnt, hat sich unsere Wissenschaft aus der Alchemie entwickelt; aber die technischen Ausdrücke, welche die Alchemisten benutzten, sind wohl absichtlich so räthselhaft und dunkel, dass es uns jetzt in vielen Fällen unmöglich ist zu entscheiden, was sie damit gemeint haben. Sonst war es Gebrauch, dass die verschiedenen Körper ihren physikalischen Eigenschaften nach benannt und classificirt wurden. Ausdrücke, die aus jener Zeit stammen, finden jetzt noch Anwendung; Körper, welche leicht flüchtig sind und durch Destillation gewonnen werden, nannte man Geist oder Spiritus, und so stellte man den Weingeist zusammen mit der Salpetersäure (*Spiritus nitri*) und dem Zinnchlorid (*Spiritus*

fumans Libavii). Was wie ein Oel aussah, wurde auch so genannt; die Schwefelsäure oder das Vitriolöl gehörte daher in dieselbe Reihe wie das Baumöl, während das weiche, feste Antimonchlorid als Antimonbutter zur Kuhbutter gestellt wurde.

Sobald die Chemie sich als wirkliche Wissenschaft ausbildete, wurden natürlich auch mehr wissenschaftliche Ausdrücke eingeführt. Von diesen sind in der geschichtlichen Einleitung schon viele erwähnt worden. Dieselben haben nach und nach wesentliche Veränderungen erlitten und erleiden solche mit dem Fortschreiten unserer Wissenschaft fortwährend, so dass heute ein und dieselbe Verbindung von verschiedenen Chemikern verschieden benannt wird. Trotzdem herrscht aber doch jetzt ein gewisses, wenn auch noch loses System in der chemischen Nomenclatur, welches aber doch den Vorzug hat, eine so willkürliche Bezeichnung, wie sie in der beschreibenden Naturgeschichte gebräuchlich ist, unmöglich zu machen.

Was die Namen der Elemente betrifft, so hat man die der schon lange bekannten beibehalten; die Namen neu entdeckter sind zum Theil der Mythologie entnommen worden, und zum Theil hat man bei Wahl eines Namens Bezug auf das Vorkommen oder auf eine hervortretende Eigenschaft des betreffenden Körpers genommen.

Die verschiedenen Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen, welche von der Zeit des Phlogistons bis jetzt herrschten, spiegeln sich am besten ab in der Benennung der Salze.

Vor der Entdeckung des Sauerstoffes wusste man schon, dass Salze sich bilden, wenn eine Säure mit einem Alkali, einer Erde oder einem Metallkalk zusammengebracht wird. Ein Salz wurde daher angesehen als eine Verbindung eines dieser letzteren Körper mit einer Säure. Der Salpeter galt als eine Verbindung von Kali mit Salpetersäure und der Gyps als zusammengesetzt aus Schwefelsäure und Kalk, während das, was man später phosphorsaures Bleioxyd nannte, als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Bleikalk betrachtet wurde.

Nachdem der Sauerstoff entdeckt war und Lavoisier seine Verbrennungstheorie aufgestellt hatte, bewies der Letztere, dass die Metallkalke Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff oder Oxyde sind. Er nannte dieselben basische Oxyde oder Basen, weil sie die Basis der Salze bilden, oder der Verbindungen, welche entstehen, wenn sich die Basen mit einer Säure vereinigen. Aber die Säuren selbst sind, wie Lavoisier zeigte, auch Sauerstoffverbindungen und wurden folglich saure Oxyde oder Säuren genannt.

Bald darauf wurde erkannt, dass ein Element mehrere, theils basische, theils saure Oxyde bilden kann, und Davy und Andere zeigten, dass die Körper, welche Alkalien, alkalische Erden und Erden genannt wurden, ebenfalls basische Oxyde sind.

Die Erkenntniss dieser Thatsachen führte zu einem einfachen System der Nomenclatur solcher Verbindungen. Das dabei befolgte

Princip war schon von Lavoisier und seinen Freunden aufgestellt worden [1]) und wird durch folgende Beispiele erläutert:

Basische Oxyde:

Kaliumoxyd oder Kali,
Calciumoxyd oder Kalk,
Magnesiumoxyd oder Magnesia,
Aluminiumoxyd oder Alaunerde,
Bleioxyd,
Kupferoxydul,
Kupferoxyd,
Eisenoxydul,
Eisenoxyd.

Saure Oxyde oder Säuren:

Salpetersäure,
Schwefelsäure,
Phosphorsäure.

Salze:

Salpetersaures Kaliumoxyd,
Schwefelsaures Calciumoxyd,
Phosphorsaures Aluminiumoxyd,
Salpetersaures Bleioxyd,
Schwefelsaures Eisenoxydul,
Schwefelsaures Eisenoxyd.

(56) Die Ansicht Lavoisier's, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten, und dieses Element das säurebildende Princip sei, erhielt einen Stoss durch die Entdeckung von starken Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure, welche sauerstofffrei sind. Die Chlorwasserstoffsäure, welche eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff ist, verhält sich in vielen Stücken ganz ähnlich wie die Salpetersäure, welche aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht. Letzterer Körper wurde aber angesehen als eine Verbindung von einem (damals unbekannten) Oxyde des Stickstoffs mit Wasser und als Salpetersäurehydrat bezeichnet, gerade wie man die gewöhnliche Schwefelsäure ansah als entstanden durch Vereinigung der wasserfreien Säure, SO_3, mit Wasser, und daher Schwefelsäurehydrat, $SO_3 + H_2O$, nannte. Wenn man aber eine dieser Säuren mit einem basischen Oxyde vereinigt, so entsteht ein Salz, und wenn man ein solches Salz der Salzsäure oder Salpetersäure mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man wieder die ursprüngliche Säure und ein Salz der Schwefelsäure. Nach der damals herrschenden Theorie mussten aber diese vollständig analogen Vorgänge ganz verschieden aufgefasst werden. Wenn Salzsäure, HCl, auf Kalk, CaO, einwirkt, so bilden sich Chlorcalcium, $CaCl_2$, und Wasser:

$$2\,ClH + CaO = CaCl_2 + H_2O.$$

Bringt man aber Kalk mit Schwefelsäurehydrat zusammen, so wird das in der letzteren Verbindung enthaltene Wasser frei und durch den Kalk ersetzt:

$$SO_3, H_2O + CaO = SO_3, CaO + H_2O.$$

[1]) Méthode de nomenclature chimique proposé par M. M. de Morveau, Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy. Paris 1787.

Ebenso bildet sich schwefelsaurer Kalk, wenn man Schwefelsäurehydrat und Chlorcalcium zusammenbringt:

$$SO_3, H_2O + CaCl_2 = SO_3, CaO + 2HCl.$$

Dieser Ansicht gemäss wurden die Säuren eingetheilt in sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Säuren, und die Salze in sauerstofffreie oder Haloïdsalze, welche Verbindungen von Chlor oder ähnlichen Elementen mit einem Metall sind, und sauerstoffhaltige Salze oder Oxysalze, in denen man als nähere Bestandtheile ein basisches Oxyd und ein saures Oxyd oder wasserfreie Säure annahm.

Die Inconsequenz, welche sich hieraus ergab, verschwand aber, sobald man erkannte, dass die sauren Oxyde oder sogenannten wasserfreien Säuren gar keine saure Eigenschaften haben und dieselben erst bekommen, wenn sie mit Wasser zusammengebracht werden, und dass die so entstehenden wirklichen Säuren keine Hydrate, d. h. Verbindungen mit Wasser, sind, sondern den Wasserstoff in ähnlicher Weise gebunden enthalten, wie in der Chlorwasserstoffsäure und anderen sauerstofffreien Säuren. Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auf ein basisches Oxyd und die Zersetzung der so entstandenen Salze durch Schwefelsäure wurden nun zu ganz analogen Vorgängen:

$$2ClH + CaO = CaCl_2 + H_2O,$$
$$2NO_3H + CaO = Ca(NO_3)_2 + H_2O,$$
$$SO_4H_2 + CaCl_2 = 2HCl + CaSO_4,$$
$$SO_4H_2 + Ca(NO_3)_2 = 2HNO_3 + CaSO_4.$$

Es war somit erkannt, dass der wesentliche Bestandtheil einer Säure nicht der Sauerstoff, sondern der Wasserstoff ist, und dass Salze entstehen, wenn der Wasserstoff einer Säure durch Metalle ersetzt wird.

Dieser Ansicht zufolge musste die ältere Nomenclatur abgeändert werden. Man glaubte dies einfach thun zu können, indem man die Endung „oxyd“ bei den Salzen wegliess. Man spricht dann von salpetersaurem Calcium, schwefelsaurem Kalium, phosphorsaurem Quecksilber u. s. w.

Aber hier fand sich bald ein Missstand; die ältere Nomenclatur hatte in dem Falle, wo ein Element mehr als ein basisches Oxyd bildet, Ausdrücke, welche deren Salze scharf unterschieden, wie z. B.:

Schwefelsaures Eisenoxydul, FeO, SO_3,
Schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3, 3SO_3$.

Wie sollte man nun solche Verbindungen bezeichnen, welche beide schwefelsaures Eisen sind? Anfangs wusste man sich nicht anders zu helfen, als dass bei solchen und ähnlichen Salzen wieder stillschweigend die Silben „oxydul“ und „oxyd“ in Klammern zugefügt wurden.

Die neuere Nomenclatur hatte aber auch den Nachtheil, dass fast dieselben Worte plötzlich eine von der früheren ganz verschiedene Bedeutung erhielten. Der Ausdruck schwefelsaures Bleioxyd bedeutete,

dass dieses Salz als eine Verbindung von Bleioxyd mit wasserfreier Schwefelsäure betrachtet wurde, während schwefelsaures Blei ausdrücken sollte, dass es aus gewöhnlicher Schwefelsäure (früher Schwefelsäurehydrat genannt) entstehe, indem der Wasserstoff durch das Metall ersetzt wird.

(57) Man bedient sich daher jetzt einer anderen Nomenclatur, der gemäss man auch die Säuren als salzähnliche Verbindungen auffasst, welche statt eines Metalles Wasserstoff enthalten und leitet ihre Namen, sowie die der Salze zum Theil aus lateinischen oder griechischen Worten her. Die folgenden Beispiele werden dies verständlich machen:

Säuren:

Aeltere Namen	Formel	Neuere Namen
Salpetersäure	HNO_3	Wasserstoffnitrat,
Salpetrige Säure	HNO_2	Wasserstoffnitrit,
Schwefelsäure	H_2SO_4	Wasserstoffsulfat,
Schweflige Säure	H_2SO_3	Wasserstoffsulfit,
Chlorsäure	$HClO_3$	Wasserstoffchlorat,
Chlorige Säure	$HClO_2$	Wasserstoffchlorit,
Unterchlorige Säure	$HClO$	Wasserstoffhypochlorit.

Salze:

Aeltere Namen	Formel	Neuere Namen
Salpetersaures Kali	KNO_3	Kaliumnitrat,
Salpetrigsaures Silberoxyd . .	$AgNO_2$	Silbernitrit,
Schwefelsaurer Kalk	$CaSO_4$	Calciumsulfat,
Schwefligsaures Bleioxyd . .	$PbSO_3$	Bleisulfit,
Chlorsaures Kali	$KClO_3$	Kaliumchlorat,
Chlorigsaures Natron . . .	$NaClO_2$	Natriumchlorit,
Unterchlorigsaures Kali . . .	$KClO$	Kaliumhypochlorit,
Schwefelsaures Eisenoxydul .	$FeSO_4$	Ferrosulfat,
Schwefelsaures Eisenoxyd . .	$Fe_2(SO_4)_3$	Ferrisulfat.

Die Namen anderer Verbindungen wurden durch einfache Zusammensetzungen gebildet, wie Chlorwasserstoff HCl, Jodkalium KJ, einfach Schwefeleisen FeS, anderthalbfach Schwefeleisen Fe_2S_3, zweifach Schwefeleisen FeS_2, zweifach Chlorzinn $SnCl_2$, vierfach Chlorzinn $SnCl_4$, dreifach Chlorphosphor PCl_3, fünffach Chlorphosphor PCl_5 u. s. w. Statt dieser schleppenden Benennungen hat man auch die verschiedenen Chlor- und Schwefelverbindungen als Chlorüre und Chloride unterschieden und obige Verbindungen in folgender Weise bezeichnet:

Eisensulfür	FeS,	Zinnchlorid	$SnCl_4$,
Eisensesquisulfid . .	Fe_2S_3,	Phosphorchlorür . .	PCl_3,
Eisenpersulfid . . .	FeS_2,	Phosphorchlorid . .	PCl_5.
Zinnchlorür	$SnCl_2$,		

Gegen diese Bezeichnungen ist einzuwenden, dass sie nicht deutlich genug die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen geben; es erscheint daher zweckmässiger, die Namen aller dieser Körper und der Oxyde auf „id“ endigen zu lassen und die Anzahl der Atome von Nichtmetallen, die in den Molekeln enthalten sind, mit Hülfe griechischer oder lateinischer Zahlwörter anzudeuten. So erhalten wir die folgenden Namen:

Manganmonoxyd . . .	MnO,	Eisenmonosulfid . .	FeS,
Mangansesquioxyd . .	Mn_2O_3,	Eisensesquisulfid . .	Fe_2S_3,
Mangandioxyd . . .	MnO_2,	Eisendisulfid . . .	FeS_2,
Stickstoffmonoxyd . .	N_2O,	Zinndichlorid . . .	$SnCl_2$,
Stickstoffdioxyd . . .	N_2O_2,	Zinntetrachlorid . .	$SnCl_4$,
Stickstofftrioxyd . . .	N_2O_3,		
Stickstofftetroxyd . .	N_2O_4,	Phosphortrichlorid . .	PCl_3,
Stickstoffpentoxyd . .	N_2O_5,	Phosphorpentachlorid .	PCl_5.

Diese neue Nomenclatur ist noch lange nicht vollständig oder consequent durchgeführt, und wollte man es thun, so kämen häufig sehr schleppende Namen zu Stande. So ist der gewöhnliche Alaun ein Kaliumaluminiumsulfat, $KAl(SO_4)_2$; der Bitterspath ein Calciummagnesiumcarbonat, $CaMg(CO_3)_2$, und in solchen Fällen behält man der Einfachheit halber die alten Namen bei. Dieses geschieht auch, wenn der ältere Name einer Verbindung sich im gewöhnlichen Leben ganz eingebürgert hat; man gebraucht daher das Wort Kochsalz anstatt Natriumchlorid, Aetzkali statt Kaliumhydroxyd, Schwefelsäure statt Wasserstoffsulfat und Salzsäure statt Wasserstoffchlorid, Salpeter oder salpetersaures Kali statt Kaliumnitrat u. s. w.

Das natürliche System der Elemente.

(58) Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Atome höchst wahrscheinlich keine untheilbaren Grössen sind, sondern aus kleineren Theilchen bestehen, und wir daher hoffen dürfen, dass die sogenannten einfachen Körper später in noch einfachere zerlegt werden. Wäre dieses nicht der Fall, so müssten so viel Urmaterien existiren, als wir unzerlegte Körper kennen, was sehr unwahrscheinlich scheint aus verschiedenen Gründen, von denen wir nur einen erwähnen wollen: die Atomgewichte zeigen, wie schon vor längerer Zeit beobachtet worden ist, gewisse wechselseitige Beziehungen.

Im Jahre 1815 stellte, wie bereits erwähnt, Prout die Ansicht auf, Wasserstoff, welcher das kleinste Atomgewicht hat, sei der einzige einfache Körper, und die Atomgewichte aller anderen Elemente seien ganze Vielfache seines Atomgewichtes. Die genaueren Bestimmungen der Atomgewichte, welche später, besonders von Berzelius, gemacht

wurden, zeigten jedoch, dass diese Ansicht irrig ist. Dumas[1]) modificirte sie später dahin, dass Wasserstoff vielleicht aus 2 oder 4 Atomen bestehe, und die Atomgewichte der Elemente Vielfache von 0,5 oder 0,25 mit ganzen Zahlen seien. Die Untersuchungen von Berzelius, Marignac und ganz besonders die von Stas haben, wie oben erörtert, bestimmt bewiesen, dass die Atomgewichte vieler Elemente weder Vielfache von 1, noch von 0,5 oder 0,25 sind.

Indessen ist es eigenthümlich, dass unter den am genauesten bestimmten die Mehrzahl nahezu ganze Zahlen sind, wie z. B.:

Li	7,01,	Na	22,99,
N	14,01,	S	31,98,
O	15,96,	K	39,04.

Dagegen weichen die folgenden mehr oder weniger davon ab:

Cl	35,37,	J	126,53,
Br	79,75,	Ag	107,66.

Diese Zahlen sind aber bis auf $^1/_{1000}$ und einige, wie Chlor und Silber, bis auf $^1/_{10000}$ ihres Werthes genau bestimmt, während die Atomgewichte anderer Elemente nachweislich Fehler enthalten, die bei vielen mehrere Hunderttheile und bei einigen sogar Zehnttheile ihres Werthes betragen können.

Wenn auch Prout's Hypothese falsch ist, so ist es doch eigenthümlich, dass, wie schon vor längerer Zeit beobachtet wurde, in Gruppen von verwandten Elementen die Atomgewichte häufig um dieselbe oder nahezu um dieselbe Zahl zunehmen. So lange man noch an Prout's Hypothese glaubte, hielt man sich berechtigt, die Regelmässigkeit benutzen zu dürfen, um weniger genau bestimmte Atomgewichte aus besser bestimmten corrigiren zu dürfen. So wurden früher folgende Atomgewichte angenommen:

		Unterschied			Unterschied
O	16		Li	7	
		16			16
S	32		Na	23	
		3×16			16
Se	80		K	39	
		3×16			
Te	128				

Man glaubte, dass eine solche regelmässige Differenz durch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung ihrer sogenannten Atome bedingt sei, ähnlich wie bei den homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen oder vielmehr der darin angenommenen Radicale, wie z. B.:

Methyl	CH_3
Aethyl	C_2H_5
Propyl	C_3H_7
Butyl	C_4H_9 etc.

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 55, 129.

Während aber bei diesen die Differenz genau dieselbe bleibt, ist dieses nicht der Fall bei den natürlichen Familien der Elemente; aber trotzdem finden wir, dass bei denselben die Atomgewichte in den verschiedenen Gruppen immer in fast gleichen Verhältnissen zunehmen, wie die folgenden Beispiele zeigen:

		Unterschied			Unterschied
N	14,01	16,95	F	19,0	16,37
P	30,96	43,94	Cl	35,37	44,38
As	74,9	44,7	Br	79,75	46,78
Sb	119,6		J	126,53	
O	15,96	16,02	Na	22,99	16,05
S	31,98	46,91	K	39,04	46,16
Se	78,9	46,1	Rb	85,2	47,5
Te	125,0		Cs	132,7	

(59) Auf diese Regelmässigkeiten ist von verschiedenen Seiten aufmerksam gemacht worden; L. Meyer[1]) stellte 1864 eine grössere Anzahl solcher Gruppen zusammen, und zwar ordnete er sie nach der Grösse der Atomgewichte und zugleich nach dem chemischen Werthe an, wie die obige Tabelle zeigt.

Mendelejew[2]) aber stellte zuerst alle Elemente, auch die, deren Atomgewichte noch sehr unsicher waren, nach der Grösse derselben zusammen und zeigte, dass in einer solchen fortlaufenden Reihe Elemente, die nahe mit einander verwandt sind oder derselben Familie angehören, in regelmässigen Perioden auf einander folgen. Man kann so die Reihe in Bruchstücke zerlegen, welche, wenn man sie vertical unter einander setzt, Horizontalreihen bilden, welche aus natürlichen Familien bestehen. Die von ihm zuerst aufgestellte Anordnung enthielt jedoch manche Unregelmässigkeit und Willkür; diese konnten erst beseitigt werden, nachdem die richtigen Atomgewichte der meisten Elemente festgestellt worden waren.

Einen ähnlichen Versuch hatte schon 1864 Newlands[3]) gemacht, der jedoch nicht allgemein bekannt wurde. Eine systematische Anordnung nach der Grösse der Atomgewichte erschien damals so absurd, dass an ihn die Frage gestellt wurde, ob er nicht versucht habe, die Elemente nach der Reihenfolge ihrer Anfangsbuchstaben zusammenzustellen, um so ähnliche Regelmässigkeiten nachzuweisen.

Das periodische Gesetz wurde dann von L. Meyer[4]) und Mendelejew[5]) weiter ausgebildet und so ein natürliches System der Elemente geschaffen, in welchem indessen noch jetzt manche Will-

---

[1]) Moderne Theorien. — [2]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 405. — [3]) Siehe darüber: Chem. News 32, 21, 192. — [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 354. — [5]) Ibid. 8, 133.

Tabelle zu Seite 153.

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
Wasserstoff 1	Lithium 7,01	—	Beryllium 9,0	—	Bor 10,9	—	Kohlenstoff 11,97	—	Stickstoff 14,01	—	Sauerstoff 15,96	—	Fluor 19,0	—	—	—	—
	Natrium 22,99	—	Magnesium 24,3	—	—	Aluminium 27,0	Silicium 28,3	—	Phosphor 30,96	—	Schwefel 31,98	—	Chlor 34,37	—	—	—	—
	Kalium 39,04	—	—	Calcium 39,9	Scandium 44,0	—	—	Titan 48,0	—	Vanadin 51,2	—	Chrom 52,0	—	Mangan 54,8	Eisen 55,9	Nickel 58,6	Kobalt 59,6
	—	Kupfer 63,3	Zink 65,1	—	—	Gallium 69.8	Germanium 72,3	—	Arsen 74,9	—	Selen 78,9	—	Brom 79,75	—	—	—	—
	Rubidium 85,2	—	—	Strontium 87,3	Yttrium 89,0	—	—	Zirkonium 90,4	—	Niob 93,7	—	Molybdän 95,8	—	Ruthenium 103,6	Rhodium 104,1	Palladium 106,2	—
	—	Silber 107,66	Cadmium 111,7	—	—	Indium 113.4	Zinn 118,8	—	Antimon 119,6	—	Tellur 125,0	—	Jod 126,53	—	—	—	—
	Cäsium 132,5	—	—	Baryum 136,8	Lanthan 138,0	—	—	Cer 140,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	Ytterbium 173,0	—	Tantal 182,0	—	Wolfram 183,6	—	Osmium 191,0	Iridium 192,3	Platin 194,3	—
	—	Gold 196,7	Quecksilber 199,8	—	—	Thallium 203,6	Blei 206,4	—	Wismuth 208,4	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	Thorium 231,5	—	—	—	Uran 239,8	—	—	—	—	—

kür möglich ist, da wir die Atomgewichte verschiedener Elemente noch nicht genau genug kennen.

Die beistehende Tabelle enthält eine solche Anordnung; wir sehen daraus, dass die Elemente in acht Hauptgruppen zerfallen, welche wieder Untergruppen bilden.

Die erste Hauptgruppe enthält zunächst die Alkalimetalle, an die sich, durch den Isomorphismus der Salze des Natriums mit denen des Silbers verknüpft, die Kupfergruppe anschliesst. Beide Reihen gleichen sich auch darin, dass sie basische Oxyde von der allgemeinen Formel M_2O bilden.

Die zweite Hauptgruppe besteht ebenfalls aus zwei Unterabtheilungen, den Metallen der Calciumgruppe und der Magnesiumgruppe, welche ebenfalls durch den Isomorphismus verschiedener Verbindungen mit einander verwandt sind. In der dritten Hauptgruppe finden wir Elemente, welche alle Sesquioxyde bilden; Aluminium, Gallium und Indium sind Metalle, deren schwefelsaure Salze sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu Alaunen vereinigen. An diese schliessen sich die Metalle der Cergruppe an, in der sich verschiedene Lücken finden und welche ebenfalls Sesquioxyde bilden. Dann folgt eine Gruppe vierwerthiger Elemente, welche ebenfalls aus zwei Nebengruppen besteht. Die Stickstoffgruppe und deren Nebengruppe sind wiederum durch viele Beziehungen mit einander verknüpft. Die sechste Gruppe bildet zwei Unterabtheilungen, welche mit einander verwandt sind durch den Isomorphismus vieler Sulfate und Selenate mit Chromaten und Molybdaten. In der siebenten Gruppe treffen wir die Chlorfamilie, an welche sich das Mangan und Ruthenium anreihen, wegen des Isomorphismus der Perchlorate mit den Permanganaten und Perruthenaten. Dass Osmium in diese Reihe gehört, ist kaum zweifelhaft, da es, wie die zwei anderen Metalle, leicht oxydirbar ist.

Endlich finden wir in der achten Gruppe die mit dem Mangan enge verwandte Eisenfamilie und die übrigen Platinmetalle, von denen verschiedene den Cyaniden des Eisens und Kobaltaminsalzen analoge Verbindungen bilden.

(60) Noch viele andere Analogien lässt diese Anordnung erkennen. Elemente, welche verschiedenen Reihen angehören, aber früher schon wegen ähnlicher chemischer oder physikalischer Eigenschaften zusammengestellt wurden, finden sich auch in dem Systeme in nächster Nähe, wie Lithium und Magnesium, welche beide schwerlösliche Phosphate und Carbonate bilden, oder Bor und Silicium, deren flüchtige Fluoride, sowie ihre Oxyde verschiedene Eigenschaften mit einander gemein haben. Blei steht nahe bei Thallium, Cadmium bei Indium und Zinn, und Vanadin in der Nähe des Phosphors. Vanadate haben grosse Aehnlichkeit mit manchen Chromaten, weshalb Vanadin und Chrom früher zu einer Gruppe gehörig betrachtet wurden, wie man auch Tellur zu Antimon stellte.

Noch anschaulicher wird die Tabelle, wenn man sie in Spiralform auf einen Cylinder aufträgt. Dann kommen die durch Isomorphismus vieler ihrer Salze verwandten Elemente, wie die der Eisen-, Kupfer- und Magnesiumgruppe, nahe zusammen, wie auch Silber und Quecksilber mit den Metallen der Goldgruppe.

Wenn wir nun unsere Tabelle nochmals ansehen, so zeigt sich deutlich, dass ähnliche Eigenschaften wiederkehren, wenn das Atomgewicht eines Elementes um dieselbe oder nahezu dieselbe Zahl zugenommen hat. Vom Lithium ausgehend, finden wir seine wesentlichen Eigenschaften wieder beim Natrium, dessen Atomgewicht nahezu um 16 grösser ist, und ein weiterer Zuwachs von ungefähr 16 bringt uns zum Kalium. Addiren wir etwa 46 zu dessen Atomgewicht, so erhalten wir das des Rubidiums, und beinahe derselbe Zuwachs giebt uns das Atomgewicht des Cäsiums. Ganz ähnliche Verhältnisse finden aber auch in den anderen Reihen statt, woraus sich ergiebt, dass die chemischen Eigenschaften der Elemente eine periodische Function der Atomgewichte sind.

In verschiedenen Gruppen hat die Grösse des Atomgewichtes einen besonderen Einfluss auf den chemischen Charakter der Elemente. So finden wir in den Gruppen III und IV, dass die niederen Glieder hauptsächlich Säuren bilden, während die höheren Glieder mehr geneigt sind, basische Oxyde zu geben, während die mittleren, wie Aluminium, Oxyde bilden, die sich zugleich wie schwache Säuren und Basen verhalten. Die Elemente der Gruppen VI und VII bilden vorzugsweise Säuren, die um so stärker sind, je kleiner das Atomgewicht, während in den basenbildenden Gruppen I und II desto kräftigere Basen sich bilden, je höher das Atomgewicht der Elemente ist. Auch in anderen Gruppen finden wir, dass mit der Zunahme des Atomgewichtes der säurenbildende Charakter zunimmt oder der basenbildende abnimmt.

(61) Noch sicherer als der allgemeine chemische Charakter lässt sich der chemische Werth der Elemente als eine Function des Atomgewichtes verfolgen. So bilden die Anfangsglieder der Hauptgruppen die folgenden Verbindungen mit Chlor oder Wasserstoff:

$$LiCl,\quad BeCl_2,\quad BCl_3,\quad CH_4,\quad NH_3,\quad OH_2,\quad FH.$$

Der chemische Werth der Elemente dieser Reihe steigt allmälig von 1 auf 4 und nimmt eben so regelmässig wieder ab. Aehnliches finden wir in anderen Reihen, wie in:

$$AgCl,\quad CdCl_2,\quad InCl_3,\quad SnCl_4,\quad SbH_3,\quad TeH_2,\quad JH.$$

Eigenthümliche Gesetzmässigkeiten, welche sich ebenfalls als Functionen der Atomgewichte darstellen, zeigen sich beim Vergleich der Oxyde mit den Hydroxyden und Hydriden, oder, da die letzteren wenig zahlreich sind, deren entsprechenden Methylverbindungen oder Methiden, die ein den Hydriden ganz analoges Verhalten zeigen:

Oxyde	Hydroxyde	Hydride	Methide
Na_2O	$Na(OH)$	—	$Na(CH_3)$
Mg_2O_2	$Mg(OH)_2$	—	$Mg(CH_3)_2$
Al_2O_3	$Al(OH)_3$	—	$Al(CH_3)_3$
SiO_4	$Si(OH)_4$	SiH_4	$Si(CH_3)_4$
P_2O_5	$PO(OH)_3$	PH_3	$P(CH_3)_3$
S_2O_6	$SO_2(OH)_2$	SH_2	$S(CH_3)$
Cl_2O_7	$ClO_3(OH)$	ClH	$Cl(CH_3)$

Um diese Regelmässigkeiten hervortreten zu lassen, sind, ohne Berücksichtigung der Moleculargewichte, alle Formeln in übereinstimmender Weise geschrieben. Von diesen Verbindungen ist das Chlorheptoxyd nicht bekannt, sondern nur die ihm entsprechende Perchlorsäure; seine Existenzfähigkeit ist jedoch wahrscheinlich, da wir das Manganheptoxyd kennen.

Wie man aus der Tabelle ersieht, verhält sich der Sauerstoff ganz verschieden von Wasserstoff und einwerthigen Radicalen. Nun stehen aber die Oxyde, einerlei, ob sie basische oder säurenbildende sind, in innigem Zusammenhange mit ihren Hydroxyden und diese wieder mit den Oxysalzen.

Die Zusammensetzung der Hydroxyde hängt andererseits auch von den ihnen entsprechenden Hydriden ab, indem die Anzahl der Hydroxyle (OH), welche Sauerstoff in einem Oxyd ersetzen können, gleich ist der Anzahl der Wasserstoffatome in dem Hydrid.

(62) Wenn man den chemischen Werth aus der Zusammensetzung der obigen Oxyde ableitet, so muss man die Elemente der Stickstoffgruppe als fünfwerthig, und die der folgenden Gruppen als sechs- und siebenwerthig auffassen. Nun ist aber der Begriff „chemischer Werth“ ursprünglich aus der Beobachtung hervorgegangen, dass verschiedene Elemente sich mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen Wasserstoff zu flüchtigen Verbindungen vereinigen können. Um hier Verwirrung zu vermeiden, hat Lothar Meyer[1]) den Ausdruck Verwandtschaftsindex eingeführt, worunter er den chemischen Werth, wie er sich aus den höchsten Oxyden ergiebt, versteht. Er hat gezeigt, dass man diese, sowie ihre Hydroxyde, durch eine allgemeine Formel darstellen kann:

$$H_{2n}X_2O_v + n = H_nX_x\frac{O_{v+n}}{2}.$$

X bedeutet das betreffende Element, v ist der Verwandtschaftsindex und n bedeutet eine kleine, ganze Zahl. Obiger Formel entsprechen dann unter anderen die auf S. 156 aufgeführten Verbindungen.

Einige dieser Formeln sind durch zwei theilbar, und man erhält dann die einfachsten Formeln, durch welche diese Verbindungen gewöhnlich ausgedrückt werden.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 101.

n = 0	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4	v = 5	v = 6	v = 7
	K_2O Cu_2O	Mg_2O_2 Zn_2O_2	Be_2O_3 Al_2O_3	Si_2O_4 Ti_2O_4	P_2O_5 V_2O_5	S_2O_5 Cr_2O_6	Cl_2O_7 Mn_2O_7
n = 1	$H_2K_2O_2$ $H_2Cu_2O_2$		$H_2Al_2O_4$ (Diaspor) $MgAl_2O_3$ (Spinell)	$H_2Si_2O_5$ (Opal)	$H_2P_2O_6$ $H_2V_2O_6$ $FeNb_2O_6$	$H_2S_2O_7$ $K_2Cr_2O_7$ $Na_2Mo_2O_7$	$H_2Cl_2O_8$ $K_2Mn_2O_8$
n = 2		$H_4Mg_2O_4$ $H_4Ca_2O_4$	$H_2Ag_2B_2O_5$	$Ca_3Si_2O_6$ (Wollastonit) $FeTi_2O_6$ (Titaneisen)	$H_4P_2O_7$ $Ag_4V_2O_7$ $K_4Sb_2O_7$ $H_4Nb_2O_7$	$H_2K_2S_2O_8$ $K_4Cr_2O_8$ $Pb_2Mo_2O_8$ $Ca_2W_2O_8$	$K_4J_2O_9$
n = 3			$H_6B_2O_6$ $H_6Al_2O_6$	H_4CaSiO_7 (Okenit)	$H_6P_2O_8$ $Na_6V_2O_8$ $Ag_6As_2O_8$		$Pb_3J_2O_{10}$
n = 4				$Zn_4Si_2O_8$ (Willemit) $Be_4Si_2O_8$ (Phenakit)	$H_8Sb_2O_9$ (Volgerit)	$H_8S_2O_{10}$ $H_8W_2O_{10}$	$Zn_4J_2O_{11}$
n = 5						$H_8K_2Te_2O_{11}$	$Ag_{10}J_2O_{12}$ $H_{10}J_2O_{12}$

In ähnlicher Weise lassen sich die Formeln der Chlorate, Sulfite, Selenite, Nitrite und Phosphite durch die allgemeine Formel

$$H_{2n} X_2 O_{v+n-2}$$

wiedergeben, wie die der Chlorite, Hypophosphite und Hyposulfite durch

$$H_{2n} H_2 O_{v+n-4} \text{ u. s. w.}$$

Auch die Oxychloride, Chloride u. s. w. lassen sich in ähnlicher Weise auffassen, und wir erhalten so eine Classification, ähnlich wie sie in der organischen Chemie schon lange im Gebrauch ist. Dieselbe ist jedoch bis jetzt noch sehr mangelhaft, und die nächste Aufgabe der Chemie ist, aus den Regelmässigkeiten, die aus dem natürlichen Systeme hervorgehen, das allgemeine Gesetz zu finden, welches den chemischen Verbindungen zu Grunde liegt.

(63) Mendelejew und Meyer haben ferner gezeigt, dass nicht nur die chemischen, sondern auch die physikalischen Eigenschaften der Elemente in nahem Zusammenhange mit dem Atomgewicht stehen, dass sie ebenfalls periodische Functionen des Atomgewichtes sind. Wir können hier auf diesen Gegenstand nicht näher eingehen; derselbe kann erst im theoretischen Theile abgehandelt werden[1]). Nur einen Punkt wollen wir näher betrachten, den Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Atomvolum; unter letzterem versteht man die Zahl, welche man erhält, wenn man das Atomgewicht und das specifische Gewicht dividirt. Dasselbe nimmt mit der Grösse des Atomgewichtes regelmässig ab und zu, wie umstehende Tabelle zeigt, wobei wir die von Mendelejew angegebene Anordnung der Elemente aus Gründen, welche später ersichtlich werden, benutzen.

Mendelejew und Meyer machten darauf aufmerksam, dass man das periodische Gesetz unter Anderem dazu benutzen könne, weniger genau bestimmte Atomgewichte zu corrigiren, die Atomgewichte ungenügend untersuchter Elemente annähernd zu bestimmen und die Existenz unbekannter Elemente und deren Eigenschaften vorauszusagen. Zur Erläuterung dieses mögen folgende Beispiele dienen.

Das Atomgewicht des Molybdäns ist von einigen Chemikern Mo = 96 und von anderen Mo = 92, in runden Zahlen, gefunden worden. Letztere Zahl passt nicht in das System, da sonst das Molybdän vor das Niob zu stellen wäre und in die Nähe von Elementen käme, mit denen es keine Analogie zeigt. Die Bestimmungen von Liechti haben nun bewiesen, dass sein Atomgewicht 95,6 ist.

Für das Uran nahm man früher das Atomgewicht 60 an, das später verdoppelt wurde; aber beide Zahlen fügen sich nicht in das System. Die erstere Zahl würde es zwischen Nickel und Kupfer stellen; nun hat es allerdings gewisse Analogien mit den Metallen der

---

[1]) Ausführliches darüber findet sich in Mendelejew's und Meyer's schon citirten Abhandlungen und in des Letzteren „Moderne Theorien".

Li = 11,9 (0,59)	Be = 4,4 (2,1)	B = 4,1 (2,68)	C = 3,6 (3,3)	N ?	
Na = 23,7 (0,97)	Mg = 13,8 (1,74)	Al = 10,7 (2,56)	Si = 11,2 (2,49)	P = 13,5 (2,3)	
K = 43,4 (0,86)	Ca = 25,4 (1,57)	— ?	Ti ?	V = 9,3 (5,3)	
Cu = 7,2 (7,2)	Zn = 9,1 (7,15)	— ?	— ?	As = 13,2 (5,67)	

Die Zahlen in Klammern sind die specifischen Gewichte, die anderen die Atomvolume.

Eisengruppe; aber gerade aus diesem Grunde hat man ihm das Atomgewicht 120 gegeben, da dann die Formeln seiner Oxyde denen des Eisens analog erscheinen. Dagegen spricht nun, dass es dann zwischen Zinn und Antimon zu stellen wäre, wohin es entschieden nicht passt. Ferner sind beide Atomgewichte nicht mit dem specifischen Gewichte 18,4 vereinbar. Mit dem später angenommenen Atomgewichte 239 aber reihte es sich ganz natürlich in die Chromgruppe ein, und diese Zahl ist seitdem durch die Bestimmung seiner specifischen Wärme und der Dampfdichten seines Tetrachlorids und Tetrabromids bestätigt worden.

Die früher angenommenen Atomgewichte für Gold 196,2, Platin 196,7, Iridium 196,7 und Osmium 198,6 passten ebenfalls nicht in das System; denn letzteres schliesst sich dem Ruthenium und Mangan an, das Iridium aber dem Rhodium, das Platin dem Palladium, und das Gold ist mit Silber und Kupfer verwandt. Man unterzog sie deshalb einer Revision, und die neueren Bestimmungen ergaben die richtige Reihenfolge, gerade, wie es mit dem Tellur ging, dessen früheres Atomgewicht 128 offenbar zu hoch war, und Mendelejew es, um dieses Element in das System einzureihen, auf 125 reducirte, welche Zahl von Brauner bestätigt wurde.

(64) Wenn wir nebenstehende Tabelle ansehen, finden wir drei

Lücken darin, und noch mehr zeigen sich, wenn wir alle Elemente in ähnlicher Weise zusammenstellen. Nach Mendelejew kommt dieses daher, dass hier Elemente fehlen, welche noch zu entdecken sind, und deren Eigenschaften man voraussagen kann. Um keine neuen Benennungen einzuführen, machte er den Vorschlag, ihre Namen von dem des ersten Gliedes der Reihe abzuleiten, indem man die sanskritischen Zahlwörter eka, dwi, tri, schatur zufügt.

Die in der Tabelle fehlenden Elemente erhalten folglich die Namen Ekabor, Ekaaluminium und Ekasilicium. Ueber die Eigenschaften des zweiten giebt Mendelejew Folgendes an. In seinen Eigenschaften steht es in der Mitte zwischen Zink und Ekasilicium einerseits, und zwischen Aluminium und Indium andererseits; es bildet wie letztere ein Sesquioxyd; sein Atomgewicht ist etwa 68, sein specifisches Gewicht ungefähr 6 und sein Atomvolum annähernd 11,5.

Diese Voraussagungen sind glänzend erfüllt worden; das Ekaaluminium ist das von Lecoq de Boisbaudran entdeckte Gallium, welches das Atomgewicht 69,8, das specifische Gewicht 5,9 und folglich das Atomvolum 11,8 hat.

Vom Ekabor sagt Mendelejew, dass es das Atomgewicht 44 habe und ein Sesquioxyd bilde, das der Alaunerde ähnlich, aber eine stärkere Base sei, was vollständig für Scandium und sein Oxyd stimmt.

Auch das Ekasilicium wurde entdeckt; nach Mendelejew „bildet es ein Dioxyd und nimmt die Mittelstelle zwischen Ekaaluminium und Arsen einerseits, sowie zwischen Silicium und Zinn andererseits ein. Sein Atomgewicht wird ungefähr 72, sein specifisches Gewicht 5,5, sein Atomvolum annähernd 13 sein", was vollständig auf Germanium passt, dessen Atomgewicht 72,3 und specifisches Gewicht 5,469 ist, woraus sich das Atomvolum 13,2 ergiebt. Seine chemischen Eigenschaften sind genau die, welche Mendelejew voraussagte.

Das auf die Grösse der Atomgewichte gegründete natürliche System der Elemente wird einstens die Grundlage für die Lehre der chemischen Verwandtschaft bilden; es wird zu einem System der unorganischen Chemie führen, welches dem mehr vollkommen ausgebildeten System der organischen Verbindungen ähnlich sein wird.

Gewisse Analogien, welche es auffinden liess, wären ohne dieses System kaum beachtet worden. Wem wäre es wohl eingefallen, Sauerstoff und Chrom, Chlor und Mangan, Bor und Indium oder Natrium und Kupfer als analoge, zu denselben natürlichen Gruppen gehörige Elemente zu betrachten? Aber noch viel weniger würde Jemand auf die Vermuthung gekommen sein, dass man einst dazu kommen würde, die physikalischen und chemischen Eigenschaften noch zu entdeckender Elemente vorausbestimmen zu können.

Das periodische System liegt dem vorliegenden Lehrbuche zu Grunde, und werden die Elemente nach Gruppen mit ähnlichem chemischen Verhalten zusammengestellt und abgehandelt werden.

Wasserstoff.

H = 1. Volumgewicht = 1.

(65) Im 17. Jahrhundert wurde zuerst beobachtet, dass bei Einwirkung von Säuren auf gewisse Metalle ein brennbarer Dunst sich entwickelt. Als eine eigenthümliche Luftart wurde das brennbare Gas aber erst 1766 von Cavendish erkannt [1]).

Freier Wasserstoff findet sich in der Natur in vulcanischen Gasen [2]) und in gewissen Meteoriten, in welchen es auf eigenthümliche Weise verdichtet ist, wie in dem meteorischen Eisen von Lenarto [3]) und einem Meteoreisen von Virginien [4]). Freier Wasserstoff bildet sich auch bei der Gährung und Zersetzung vieler organischer Körper und findet sich deshalb in den Darmgasen des Menschen und verschiedener Thiere und in den Gasen, welche in den Steinölquellen Pennsylvaniens ausströmen (Sadler).

Der Name Wasserstoff oder Hydrogen ist von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, erzeugen, abgeleitet, da er hauptsächlich als Wasser vorkommt, von dem es fast genau den neunten Theil (11,136 Proc.) ausmacht. Wasserstoff bildet ferner einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Gebilde und in kleineren Mengen kommt er verbunden mit Schwefel, Chlor und Stickstoff vor.

Reinen Wasserstoff erhält man, wenn man ein Gemisch von einem Theile Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser durch den galvanischen Strom zersetzt. Der positive Pol, Fig. 38, besteht aus einem Platindrahte *a*, welcher in das untere Ende der Zersetzungszelle eingeschmolzen ist und da mit Zinkamalgam *b* (einer Auflösung von Zink in Quecksilber) in Berührung kommt, und der negative Pol ist ein Platinblech *c*. Bei Anwendung von zwei Accumulatoren oder von zwei oder drei Bunsen'schen Elementen wird ein constanter Strom von reinem Wasserstoff entwickelt, welcher durch die in der kleinen Kugel *d* enthaltene Schwefelsäure gewaschen wird. Hierbei tritt kein freier Sauerstoff auf, da dieser vollständig von dem Zink zurückgehalten wird, welches sich erst in Oxyd und dann in Sulfat verwandelt.

(66) Die Metalle der Alkalien (Kalium, Natrium u. s. w.) zersetzen das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur, wobei Wasserstoff frei wird und ein lösliches Hydroxyd des Metalles oder Alkali sich bildet:

$$K + H_2O = H + KHO.$$

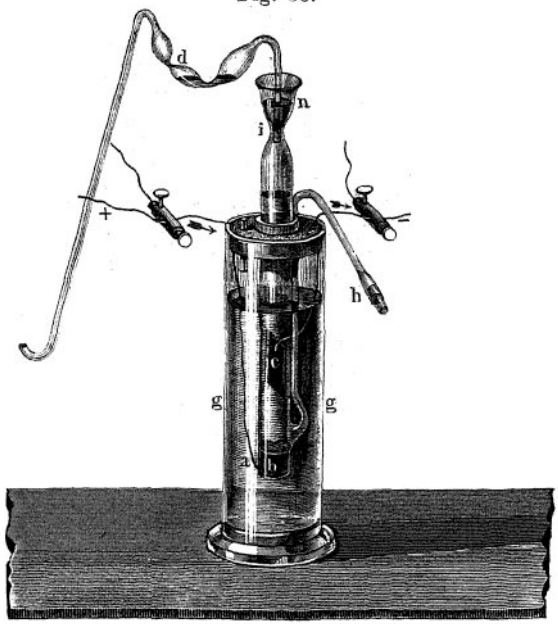
---

[1]) Phil. Trans. 1766, S. 144. — [2]) Bunsen, Pogg. Ann. **83**, 167; St. Claire Deville, Compt. rend. **55**, 75. — [3]) Graham, Proc. Roy. Soc. **15**, 502. — [4]) Mallet, Proc. Roy. Soc. **20**, 365.

Wirft man kleine Stückchen von Kalium auf Wasser, so geht die Zersetzung so rasch vor sich, dass das Metall schmilzt und mit zischendem Geräusche umherschwimmt, während der frei werdende Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme verbrennt, welche durch den Dampf des Metalles violett gefärbt ist.

Natrium wirkt weniger energisch; es kommt zwar auch zum Schmelzen, aber der Wasserstoff entzündet sich nicht, so lange das Metall frei umherschwimmen kann. Verdickt man aber das Wasser mit Stärkekleister oder bringt das Metall auf ein mit Wasser getränktes Stück Fliesspapier, so kann es sich, da seine Bewegung gehemmt ist,

Fig. 38.



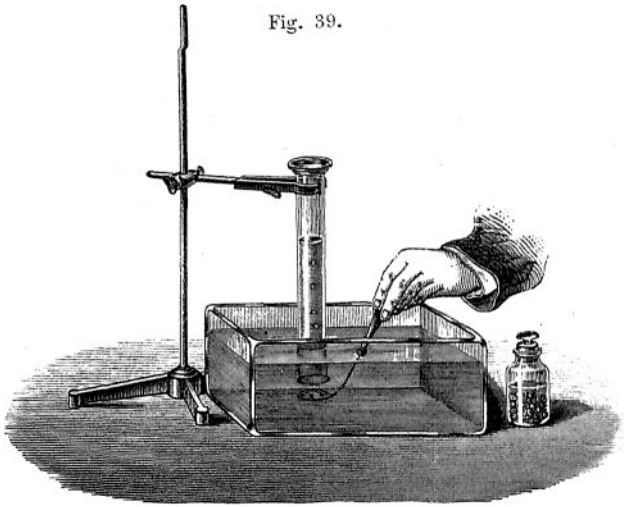
nicht schnell genug abkühlen, der Wasserstoff fängt Feuer und brennt mit gelber Flamme, die für das Natrium charakteristisch ist. Um den so erzeugten Wasserstoff aufzusammeln, fängt man die kleine geschmolzene Metallkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und bringt sie in Wasser, unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten umgestürzten Cylinders, Fig. 39 (a. f. S.).

Andere Metalle, wie Eisen oder Zink, zersetzen das Wasser ebenfalls, aber nur bei Rothgluth. Um Wasserstoff auf diese Weise darzustellen, leitet man Wasserdampf durch eine glühende eiserne Röhre, welche mit Eisendraht oder Drehspänen gefüllt ist, Fig. 40 (a. f. S.). Das Eisen wird dabei in das schwarze Oxyd verwandelt:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

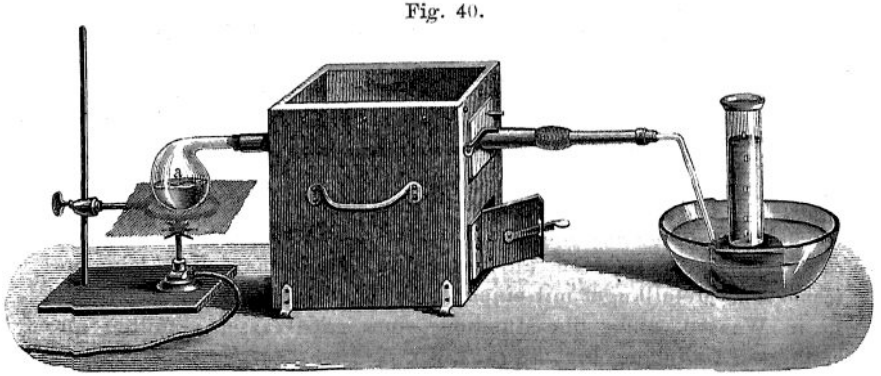
(67) Die bequemste Methode jedoch und die, welche immer benutzt wird, wenn der Wasserstoff nicht vollständig rein zu sein braucht, besteht in der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink. Die Schwefelsäure muss mit 6 bis 8 Theilen Wasser

Fig. 39.



verdünnt sein, da bei der Benutzung einer stärkeren Säure die Einwirkung bald aufhört. Es bildet sich nämlich Zinksulfat, $ZnSO_4$ (schwefelsaures Zink), das in starker Schwefelsäure nicht löslich ist und daher das Metall mit einer schützenden Decke überzieht, welche

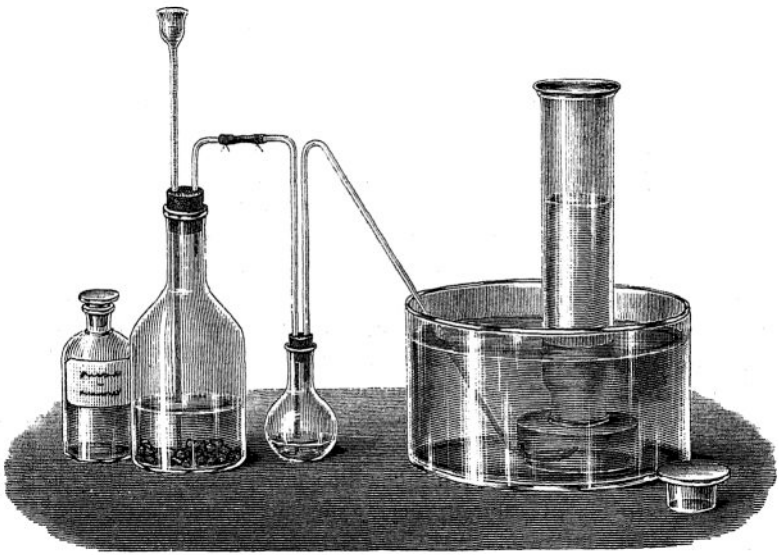
Fig. 40.



aber auf Zusatz von Wasser sich löst. Wendet man Salzsäure an, so verdünnt man die concentrirte Säure zweckmässig mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, um die sonst zu heftige Einwirkung zu mässigen. Statt des Zinkes kann man auch andere Metalle, wie Eisen, verwenden. Fig. 41 zeigt einen Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff; das

Metall ist in der Flasche enthalten; die Säure wird durch die Trichterröhre zugeschüttet, und das durch die andere Röhre entweichende Gas in der kleinen Flasche mit Wasser gewaschen und in umgestürzten, mit Wasser gefüllten Cylindern, deren Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht, aufgefangen. Hierbei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man erst alle Luft durch das sich entwickelnde Gas aus dem Apparate verdrängt, da das zuerst entweichende Gemenge von Luft und Wasserstoff beim Anzünden heftig explodirt. Von der Reinheit kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Probirröhrchen mit dem Gase füllt und es mit der Mündung nach unten

Fig. 41.



einer Flamme nähert; so lange noch Luft vorhanden ist, findet eine schwache Explosion statt, aber wenn das Gas rein ist, brennt es ruhig. Der Vorgang, welcher beim Zusammentreffen von verdünnter Schwefelsäure und Zink stattfindet, wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4.$$

Der auf diese Weise dargestellte Wasserstoff enthält stets kleine Mengen von Verunreinigungen, welche aus den angewandten unreinen Materialien, den Metallen oder Säuren oder beiden, stammen. Die gewöhnlichsten derselben sind Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff (von phosphorhaltigem Eisen), Oxyde des Stickstoffes (aus salpetersäurehaltiger Schwefelsäure), Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, welcher immer auftritt, wenn man warme Schwefelsäure anwendet.

(68) Um solchen unreinen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn am einfachsten durch zwei U-Röhren von 1 m Länge, welche mit Glasscherben gefüllt sind. Das Glas in der ersten Röhre ist mit einer Lösung von Bleinitrat (salpetersaurem Blei) befeuchtet, welches den Schwefelwasserstoff absorbirt, und in die zweite Röhre bringt man eine Lösung von Silbersulfat, um den Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff zurückzuhalten. Das Gas geht dann durch eine dritte Röhre, welche Bimsstein enthält, der mit starker Kalilauge getränkt ist, und schliesslich durch zwei andere, von denen die erste Bimsstein und Schwefelsäure und die zweite Phosphorpentoxyd enthält, wodurch das Gas vollständig getrocknet wird.

Der aus Eisen entwickelte Wasserstoff enthält ferner flüchtige Kohlenwasserstoffe (da das gewöhnliche Eisen mehr oder weniger Kohlenstoff enthält), welche ihm einen unangenehmen Geruch mittheilen, welcher entfernt werden kann, indem man das Gas durch eine Röhre leitet, die Holzkohle enthält und in der sich die Kohlenwasserstoffe verdichten.

Sehr reinen Wasserstoff erhält man, wenn man Magnesium in verdünnter reiner Schwefelsäure auflöst. Der nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte und gereinigte Wasserstoff enthält stets atmosphärische Luft, die ausserordentlich schwer zu entfernen ist. Dieselbe stammt theilweise aus dem Wasser, das angewendet wird und welches immer Luft in Lösung enthält, theilweise aber auch rührt ihre Anwesenheit davon her, dass Wasserstoff ein so hohes Diffusionsvermögen besitzt und daher durch die Poren der Korke oder Kautschukstopfen entweicht, während dafür eine gewisse Menge von Luft eindiffundirt. Um Spuren von Sauerstoff zu entfernen, leitet man das Gas durch eine rothglühende Röhre und dann über Phosphorpentoxyd, um das gebildete Wasser zu absorbiren; der in der Luft enthaltene Stickstoff lässt sich nicht entfernen.

Zink löst sich auch in starker Kali- oder Natronlauge, besonders leicht, wenn Eisen gegenwärtig ist, wobei Wasserstoff und eine lösliche Verbindung von Zink mit dem Alkali entsteht:

$$2\,HKO + Zn = H_2 + K_2ZnO_2.$$

Aehnlich verhält sich Aluminium.

Wenn Zink in Berührung mit Eisen in eine auf 40° erhitzte Lösung Salmiak oder eines anderen Ammoniumsalzes (das Nitrat ausgenommen) gebracht wird, so findet ebenfalls eine lebhafte Wasserstoffentwickelung statt [1]).

Man erhält auch reinen Wasserstoff, wenn man ein ameisensaures Salz mit Aetznatron erhitzt:

$$NaCO_2H + NaOH = Na_2CO_3 + H_2.$$

[1]) Lorin, Compt. rend. 60, 745.

(69) Wasserstoff ist ein Gas, das weder Farbe, Geruch noch Geschmack hat. Er ist der leichteste aller Körper und 14,435 mal leichter als Luft. Ein Liter wiegt bei 0^0 und einem Luftdrucke von 760 mm Quecksilberhöhe unter dem Breitengrade von Paris, zu Folge den genauen Bestimmungen Regnault's 0,089578 g, oder 1 g füllt unter denselben Umständen einen Raum von 11,1636 Liter aus. Da der Wasserstoff auch das kleinste Verbindungsgewicht von allen Elementen hat, so bedient man sich seiner als Einheit der Volumgewichte von Gasen und als Einheit der Verbindungs- oder Atomgewichte der Elemente.

Wie schon früher erwähnt, besteht der freie Wasserstoff aus Molekeln, welche, selbst bei der stärksten Weissgluth, nicht in Atome zerfallen [1]), was bei einigen anderen Elementen, wie Jod, der Fall ist.

Ueber die Verflüssigung des Wasserstoffgases vergleiche S. 64.

Wasserstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme zu Wasser. Er unterhält weder Verbrennung noch Athmung, kann aber trotzdem in reinem Zustande für eine kurze Zeit eingeathmet werden, ohne eine andere Wirkung hervorzurufen, als die Stimme abzuschwächen und ihren Ton zu erhöhen.

Wenn ein Theil Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser verbindet, so werden 34462 Wärmeeinheiten frei oder die Wärme, die sich bei der Verbrennung entwickelt, ist genügend, um 34462 Theile Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erhöhen.

Wasserstoff ist sehr wenig in Wasser löslich und seine Löslichkeit scheint nicht, wie die anderer Gase, von der Temperatur abhängig zu sein; Bunsen hat wenigstens gefunden, dass ein Raumtheil Wasser bei 0^0 bis 20^0 und dazwischen liegenden Temperaturen genau 0,0193 Raumtheile des Gases unter einem Drucke von 760 mm aufnimmt [2]). In Alkohol ist er etwas leichter löslich und die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab. Der Absorptionscoëfficient c zwischen 0^0 und 25^0 ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$c = 0{,}06925 - 0{,}000148\,t + 0{,}000001\,t^2.$$

(70) Eine eigenthümliche und sehr merkwürdige Eigenschaft des Wasserstoffes ist, dass er leicht durch gewisse rothglühende Metalle diffundirt. Deville und Troost fanden 1863, dass er bei Rothgluth von Platin und Eisen durchgelassen wird, und Graham zeigte, dass Palladium diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt [3]). Eine rothglühende Palladiumröhre von 1,1 mm Dicke lässt, auf 1 qm Oberfläche berechnet, 3992,22 ccm Wasserstoff in derselben Zeit durch, als durch eine Platinröhre von derselben Dicke 489,2 ccm gehen, während durch

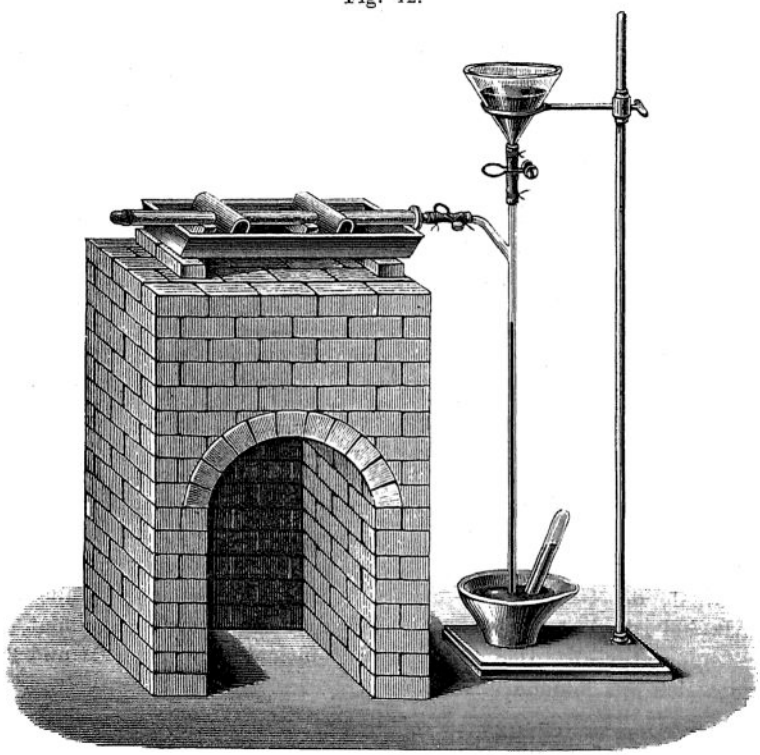
---

[1]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 2022. — [2]) Gasometrische Methoden, S. 154. — [3]) Proc. Roy. Soc. **15**, 223; **16**, 429; **17**, 212 u. 500.

eine Kautschukplatte von denselben Dimensionen bei der gewöhnlichen Temperatur nur 127,2 ccm diffundiren.

Die Ursache, dass diese rothglühenden Metalle für Wasserstoff durchdringlich sind, während sie in der Kälte das Gas nicht durchlassen, ist, dass sie das Gas bei einer hohen Temperatur absorbiren. Graham hat diese Eigenschaft mit dem Namen Occlusion bezeichnet. Dieselbe wird durch den folgenden Versuch illustrirt. Ein Palladiumblech oder Draht von bekanntem Gewicht wird in eine kleine

Fig. 42.



Röhre von Porcellan, welche innen und aussen glasirt ist, gesteckt und die Röhre mit Sprengel's Quecksilberluftpumpe verbunden, Fig. 42, durch welche ein so gut wie vollständig luftleerer Raum leicht herstellbar ist. Die luftleere Röhre wird dann rothglühend gemacht und Wasserstoff während einiger Zeit durchgeleitet. Man lässt dann erkalten, unterbricht den Gasstrom und pumpt wieder aus. Erhitzt man nun die Röhre zum zweiten Male, so entweicht Wasserstoff, der in einem graduirten Cylinder aufgefangen wird.

Graham fand, dass rothglühender Palladiumdraht 935 Raumtheile Wasserstoff absorbirte und sich dabei von 609,14 mm auf 618,91 mm

verlängerte. Bei einem anderen Versuche nahm das Volum des Metalles um 9,827 Proc. zu. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Palladium 376 Raumtheile Wasserstoff auf. Dabei verändert sich das Aussehen des Metalles durchaus nicht, aber sein specifisches Gewicht, sein elektrisches Leitungsvermögen und seine Zähigkeit vermindern sich etwas, aber doch nur so wenig, dass Graham zu dem Schlusse kam, dass der Wasserstoff mit dem Palladium keine eigentliche chemische Verbindung eingehe, sondern eine Art von Legirung entstehe, wie solche von anderen Metallen gebildet werden, welche sich auch in jedem Verhältnisse mit einander mischen lassen, wie z. B. Natrium und Quecksilber. Der chemische Charakter des Wasserstoffes hat bekanntlich grosse Aehnlichkeit mit dem der Metalle, und Graham nimmt deshalb an, dass dies Element in dem Palladium in festem Zustande enthalten sei und nennt es Hydrogenium. Aus der Ausdehnung, welche die Metalle erleiden, wenn sie mit Wasserstoff gesättigt werden, berechnete Graham das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 0,733, während neuere Bestimmungen von Dewar ein specifisches Gewicht von 0,620 ergaben, wonach 1 ccm Palladium 7 Liter Wasserstoff verdichtet[1]). Hydrogenium zeigt, wie Graham fand, stärkeren Magnetismus als Palladium, und sein elektrisches Leitungsvermögen ist 5,99, während das von Palladium 8,10 ist, wenn man das von Kupfer zu 100 annimmt.

Untersuchungen von Troost und Hautefeuille haben es wahrscheinlich gemacht, dass Wasserstoff und Palladium eine chemische Verbindung von der Formel Pd_2H eingehen. Zu diesem Schlusse führte sie die Untersuchung der Spannkraft des Wasserstoffes, der bei verschiedenen Temperaturen entweicht. Wird nämlich die Verbindung eines starren Körpers mit einem Gase durch Hitze zersetzt, so ist die Spannkraft des Gases für eine jede bestimmte Temperatur unveränderlich, während, wenn ein Gas nur mechanisch absorbirt ist, die Spannkraft sich mit dem Sättigungsgrade des Körpers ändert. Diese letztere Erscheinung zeigt das mit Wasserstoff vollständig gesättigte Palladium; aber sowie die Zusammensetzung der obigen Formel entspricht, verhält sich das Hydrogenium-Palladium wie eine wahre chemische Verbindung[2]). Dieselben Forscher fanden, dass Natrium und Kalium ähnliche Verbindungen mit Wasserstoff bilden, welche die Formeln Na_2H und K_2H haben. Aus dem specifischen Gewichte dieser Verbindungen haben sie das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 0,62 berechnet, welches mit dem von Dewar gefundenen übereinstimmt[3]).

Rothglühendes Platin absorbirt bei Rothgluth 3,8 und bei 100° 0,76 Raumtheile Wasserstoff, und rothglühendes Eisen nur 0,46 Raumtheile.

---

[1]) Phil. Mag. [4] **47**, 324 u. 342. — [2]) Compt. rend. **78**, 686. — [3]) Ibid. **78**, 807 u. 968.

Das Meteoreisen von Lenarto, welches nach Graham 90,88 Proc. Eisen enthält, giebt, wenn es im luftverdünnten Raume erhitzt wird, 2,85 Raumtheile eines Gases, in dem 85,68 Proc. Wasserstoff enthalten sind. Da nun das Eisen unter dem gewöhnlichen Luftdrucke nur sein halbes Volum Wasserstoff aufnimmt, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass dieser Meteorit aus einer Atmosphäre kam, welche Wasserstoff unter hohem Druck enthält. Die Spectraluntersuchungen von Huggins, Lockyer und Secchi haben aber ergeben, dass solche dichte Wasserstoffatmosphären um die Sonne und die Fixsterne existiren. (Siehe Spectralanalyse.)

(71) Das Spectrum des Wasserstoffes besteht aus vier hellen Linien, von welchen die rothe identisch ist mit Fraunhofer's Linie *C*, die grünlichblaue mit *F*.

Die Wellenlängen dieser Linien sind nach Ångström:

$C = 6562$ in $^1/_{10\,000\,000\,000}$ m
$F = 4861$ „
Blau $= 4340$ „
Indigo $= 4101$ „

Bringt man eine brennende Kerze an die Mündung eines mit Wasserstoff gefüllten Cylinders, so entzündet sich der Wasserstoff und brennt ruhig, wenn man die Oeffnung nach unten hält, aber sehr rasch und mit einer grossen Flamme, wenn man den Cylinder aufrichtet. Bringt man eine brennende Kerze in einen umgestürzten Cylinder mit Wasserstoff, so verlöscht sie im Inneren, entzündet sich aber wieder beim Herausnehmen an dem an der Mündung brennenden Wasserstoff.

Lässt man den Wasserstoff aus dem Entwickelungsapparate durch eine mit einer Platinspitze versehene Röhre austreten und entzündet ihn, nachdem alle Luft verdrängt ist, so erhält man eine ruhig brennende, fast farblose Flamme.

Da Wasserstoff ein so leichter Körper ist, so kann man einen Cylinder auch durch Verdrängung der Luft damit füllen, indem man das Gas nahe an den Boden des umgekehrten Cylinders (Fig. 43) leitet. Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffes lässt sich auch sehr schön auf die Weise illustriren, dass man eine Glasglocke oder ein umgekehrtes grosses Becherglas an dem Arme eines Wagbalkens ins Gleichgewicht bringt und dann Wasserstoff einströmen lässt. Der Arm mit der Glocke kommt dann sehr bald ins Steigen und, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muss man die über der Glocke befindliche kleine Schale belasten. Dieselbe Eigenschaft lässt sich zeigen, wenn man einen mit Wasserstoff gefüllten umgekehrten Cylinder der Oeffnung eines anderen ebenfalls umgekehrten, der Luft enthält, nähert und dann den Wasserstoffcylinder allmälig umdreht, so dass der Wasserstoff in den anderen einströmt und daraus die Luft

Fig. 43.

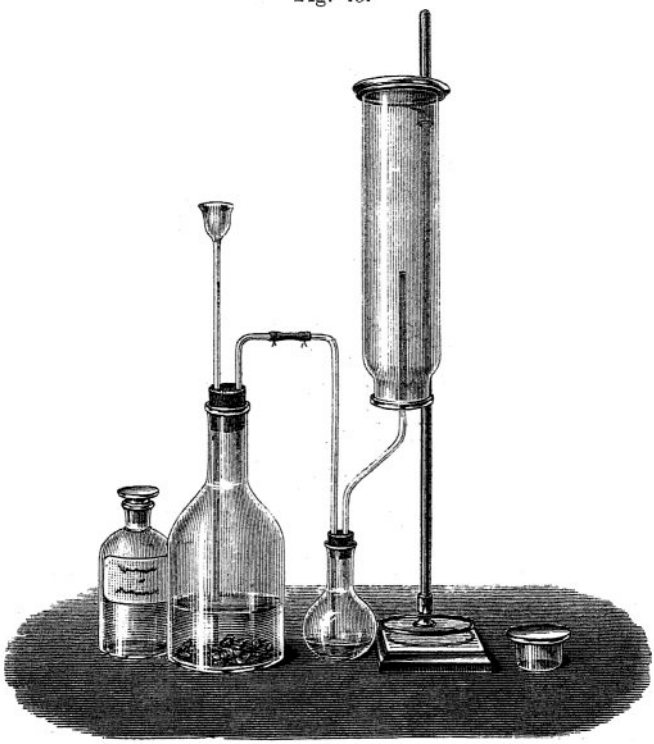
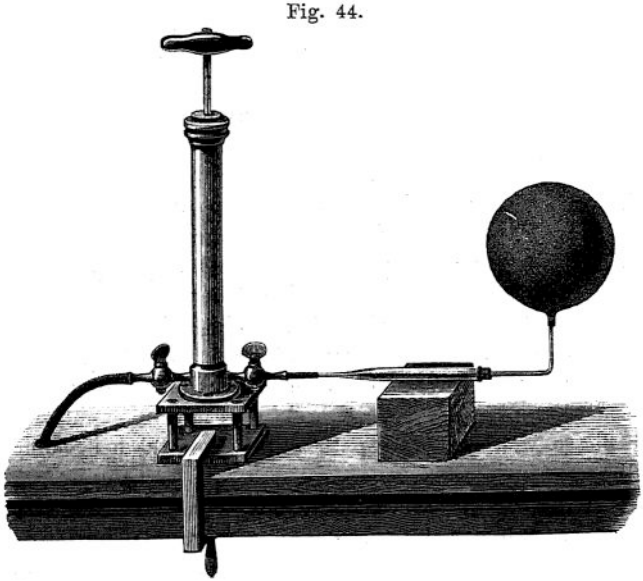


Fig. 44.



verdrängt, was man leicht nachweisen kann, indem man den eingeströmten Wasserstoff anzündet.

Wenn man Seifenblasen oder kleine Collodiumballons mit Wasserstoff füllt, so steigen sie rasch in die Höhe. Die Ballons von Kautschuk, die jetzt im Handel häufig vorkommen, können mit Wasserstoff nur unter Druck gefüllt werden; man benutzt dazu eine Pumpe, welche in Fig. 44 (a. v. S.) dargestellt ist. Früher wurde Wasserstoff häufig zur Füllung von Luftballons benutzt; jetzt aber verwendet man dazu das viel billigere Leuchtgas.

Gruppe der Halogene.

(Fluor, Chlor, Brom, Jod.)

Fluor.

F = 19.

(72) Das Fluor findet sich hauptsächlich als Flussspath oder Calciumfluorid, CaF_2, der im Harz, in Sachsen, Böhmen und besonders schön in Derbyshire in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt oder in krystallinischen Massen vorkommt. Ausserdem findet es sich im Kryolith oder Natriumaluminiumfluorid, $3\,NaF + AlF_3$, der in mächtigen Massen in Grönland auftritt. In kleineren Mengen ist es in den folgenden Mineralien enthalten: Fluorapatit, Yttrocerit, Topas, Lepidolith u. s. w., und spurenweise findet es sich im Seewasser und einigen Mineralquellen. Ferner hat man es nachgewiesen in dem Zahnschmelze und den Knochen noch lebender und ausgestorbener Thiere, in verschiedenen Pflanzen, im Blute, im Gehirn und in der Milch.

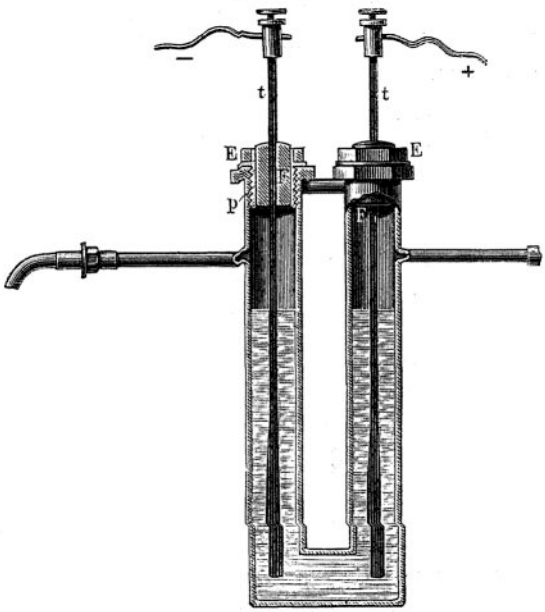
Am Ende des 17. Jahrhunderts wusste man schon, dass Glas geätzt werden kann, wenn man es den Dämpfen aussetzt, welche sich entwickeln, wenn Flussspath mit Schwefelsäure erwärmt wird. Scheele stellte zuerst die Ansicht auf, dass Flussspath eine Verbindung von Kalk mit Flusssäure sei, die er in unreinem Zustande erhielt, als er Flussspath mit Schwefelsäure in einer zinnernen Retorte erhitzte. Genauer wurde diese Säure aber erst von Gay-Lussac und Thénard untersucht. Sie hielten dieselbe für eine Sauerstoffsäure und nannten sie daher Fluorsäure; aber schon 1810 zeigte Ampère und später Davy, dass diese Säure eine der Salzsäure analoge Zusammensetzung habe, und der Flussspath (analog dem Chlorcalcium) eine Verbindung mit einem Elemente sein müsse, welches Fluor genannt wurde von *fluo*, ich fliesse, weil der Flussspath als Flussmittel bei Schmelzoperationen dient.

Da das Fluor trotz aller Anstrengungen nicht isolirt werden konnte, so waren die Ansichten der Chemiker über die Natur dieses Elementes lange zweifelhaft. Erst die Untersuchung ven Gore über

die Flusssäure und die Darstellung organischer Fluorverbindungen haben gezeigt, dass die grösste Analogie zwischen Fluor und Chlor besteht.

Die Isolirung des Fluors selbst ist nun in jüngster Zeit Moissan gelungen und hiermit eine der schwierigsten Aufgaben der modernen Chemie gelöst worden. Derselbe erhielt das Fluor durch elektrolytische Zersetzung reiner, wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, welcher etwas Fluorkalium zugefügt wurde, um die Säure für den Strom leitend zu machen. Der von Moissan benutzte und in Fig. 45 abgebildete Apparat besteht aus einer U-förmigen Röhre aus Iridiumplatin von etwa 160 ccm Rauminhalt, an welcher zwei kleine Seitenröhren aus Platin angeschweisst sind (Fig. 45). Die offenen Enden des Iridiumplatinrohres sind mit Stöpsel (*F*) aus Flussspath, CaF_2, welche mit Platinfolie umwickelt werden, verschliessbar und gehen durch diese Stöpsel die Iridiumplatinelektroden (*t*,*t*). Die Flussspathstöpsel werden durch Messingkapseln und Schrauben (*E*) festgehalten und die Verbindungen selbst durch bleierne Scheiben, bei *p*, luftdicht gemacht. Moissan beschickte den Apparat mit einer Mischung von ungefähr 100 g wasserfreier Flusssäure und 20 g Fluorkalium und kühlte denselben in einem Glasgefässe mit flüssigem Methylchlorid, welches, wie aus der Abbildung Fig. 46 (a. f. S.) ersichtlich ist, aus einem Stahlcylinder zugelassen wurde, ab. Das Glasgefäss wird mit einem zweiten umgeben, in welchem das Methylchlorid verdampft und Chlorcalciumstücke enthalten sind, um die Luft trocken zu halten und die Bildung von Reif zu verhüten. Die Zersetzung vollzog Moissan bei einer Temperatur von -23^0 mit einer Batterie, die aus 25 Bunsen'schen Elementen bestand.

Fig. 45.



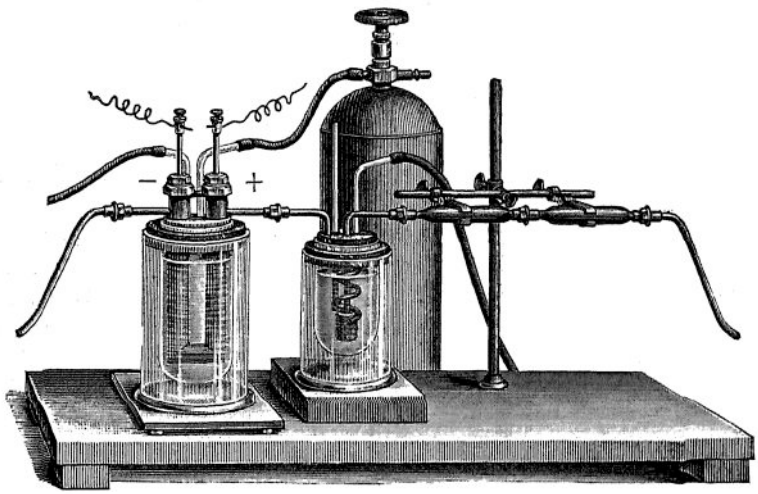
Das Wasserstoffgas entwickelt sich am negativen Pole und das Fluor am positiven Pole. Die Zersetzung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,KF = 2\,K + F_2,$$
$$2\,K + 2\,HF = 2\,KF + H_2.$$

Das freiwerdende Fluor greift die Platinelektrode, unter Bildung von Platinfluorid an, wodurch ein Theil des Fluors verloren geht.

Das auftretende Fluor wird, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, durch eine spiralförmige Platinröhre, welche in ein Glasgefäss eingesenkt ist, geleitet und durch Abkühlen mit Methylchlorid auf etwa -50^0 von anhaftendem Fluorwasserstoffgas befreit. Die mit der Condensationsvorrichtung in Verbindung stehenden Platinröhren enthalten Stücke von Natriumfluorid, welche die letzten Spuren von Fluorwasserstoff zurückhalten. Mit Hülfe dieses Apparates erhielt Moissan drei bis vier Liter Fluor pro Stunde.

Fig. 46.

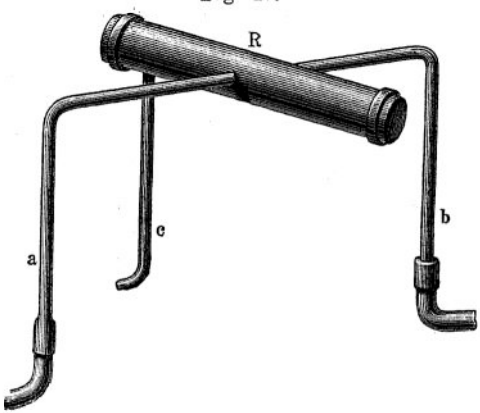


(73) Eigenschaften. Das Fluor besitzt eine grünlichgelbe Farbe, heller als die des Chlors, und einen stechenden, an Ueberchlorsäure erinnernden Geruch. Das specifische Gewicht derselben (Luft = 1) beträgt 1,265, und tritt bei einer Temperatur von -95^0 und Atmosphärendruck noch keine Condensation ein[1]). In trockener Luft bleibt das Gas unverändert, während bei Gegenwart von Wasserdampf Nebel von Fluorwasserstoff, unter Bildung von Ozon, auftreten. Fluor ist als das reactionsfähigste Element zu bezeichnen. Mit Wasserstoffgas verbindet sich dasselbe explosionsartig, selbst im Dunkeln und bei Temperaturen unterhalb -23^0. Um die Vereinigung des Fluors mit Wasserstoff zu beobachten, kann man den in Fig. 47 (a. f. S.) abgebildeten Apparat anwenden.

[1]) Moissan, Compt. rend. 109, 861.

Das Platinrohr *R* ist an beiden Enden mit Flussspathplatten verschlossen, und wird das Fluor durch das dünne Platinrohr *a* und der Wasserstoff durch *b* geleitet, während das gebildete Fluorwasserstoffgas durch *c* austritt. Man kann auch einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder über die mit dem positiven Pole verbundene Ableitungsröhre des elektrolytischen Apparates (Fig. 45) umkehren und beobachtet alsdann das Auftreten einer Flamme mit rothem Rande und Bildung von Fluorwasserstoffgas, welches den Cylinder matt ätzt. Mit den meisten nichtmetallischen Elementen verbindet sich das Fluor unter lebhafter Wärme- und Lichterscheinung; Schwefel, Selen und Tellur schmelzen und entzünden das Gas unter Bildung von Fluoriden; Silicium, Bor und fein vertheilter Kohlenstoff (Kienruss) verbrennen in demselben und gehen in Fluorverbindungen über. Die Einwirkung des Fluors auf die Metalle ist noch kräftiger, als die auf Nichtmetalle, so entzünden sich die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden in dem Gase, und ähnliche Einwirkungen, wenn auch nicht so heftige, beobachtet man beim Blei und Eisen. Andere Metalle, wie Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel und Silber bedürfen vorheriger leichter Erwärmung, um alsdann mit hellem Glanze mit Fluor sich zu verbinden. Gold wird bei gewöhnlicher Temperatur von Fluor kaum angegriffen, dagegen nach vorherigem Erwärmen auf 300° bis 400°. Platin liefert wie das Gold unter ähnlichen Bedingungen zwei verschiedene Fluoride, welche, bei dunkler Rothgluth, in Metall und Fluor zerfallen. Bemerkenswerth für die Affinität des Fluors ist die Reaction desselben auf Chlorkalium, unter Bildung von Fluorkalium und Abspaltung von Chlor. Diesen energischen Reactionen steht nun das völlig indifferente Verhalten des Fluors Sauerstoff gegenüber, mit welchem dasselbe selbst bei höherer Temperatur (500°) keine Verbindung eingeht.

Fig. 47.



Moissan hat experimentell bewiesen, dass das von ihm isolirte Fluor rein war und nicht etwa aus einer höheren Wasserstoffverbindung bestand. Er liess das austretende Fluor auf eine gewogene Menge von Eisen einwirken und bestimmte die Menge des gebildeten Eisenfluorids und ermittelte andererseits das Volum des sich entwickelnden Wasserstoffgases. Das Fluor wurde vollständig in Eisenfluorid über-

geführt, und bestätigten die gefundenen Werthe die Reinheit des erhaltenen Elementes.

Das Atomgewicht des Fluors wurde von verschiedenen Chemikern, durch Ueberführen von Calcium-, Kalium- oder Natriumfluorid in Sulfate, bestimmt und als Mittel 18,9 gefunden. Moissan führte krystallisirtes Fluornatrium, ferner synthetisch dargestelltes Fluorcalcium und Fluorbaryum in Sulfate über und fand im Mittel 19,05.

Fluor und Wasserstoff.

Fluorwasserstoff, Fluorwasserstoffsäure, Wasserstofffluorid, Flusssäure. FH = 20. Volumgewicht = 10.

(74) Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure erhält man nach Fremy[1]) und Gore[2]), wenn man geschmolzenes Wasserstoffkaliumfluorid, HF + KF, in einer Platinretorte erhitzt. Gore stellte die Säure in der folgenden Weise dar. 200 g des Salzes wurden in der Retorte *a*,

Fig. 48.

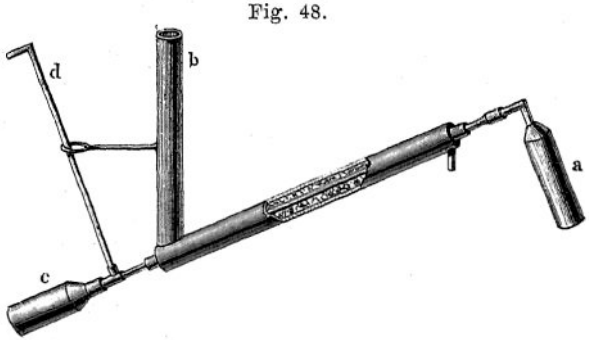


Fig. 48, erhitzt, bis die letzte Spur von Feuchtigkeit entfernt war, und die Retorte sodann mit geschmolzenem Schwefel an eine lange Platinröhre gekittet, welche mit der weiten gebogenen Röhre *b* umgeben war, und in welche durch die obere Oeffnung eine Kältemischung eingetragen wurde; die Retorte wurde dann erhitzt und die Säure in der Platinflasche *c* aufgefangen, welche an die Röhre durch ein Gemisch von Paraffin und Lampenruss gekittet war. Die enge, oben abwärts gebogene Röhre *d* hatte den Zweck, zu verhindern, dass Feuchtigkeit in die Vorlage gelangen konnte, und doch die im Apparate enthaltene Luft einen Ausweg fand.

Die so erhaltene Säure muss noch einmal destillirt werden, um Salztheilchen zu entfernen, welche die Dämpfe mit sich gerissen haben. Die wasserfreie Säure entsteht auch, wenn man Silberfluorid in Wasserstoff erhitzt; sie siedet schon bei 19,4° und wird bei — 34° noch nicht

[1]) Ann. Chim. Phys. [3], 47, 5. — [2]) Phil. Trans. 1869, S. 173.

fest. Sie hat bei 15° das specifische Gewicht 0,9879 und greift Glas nicht an. Die Nichtmetalle und die edlen Metalle werden von der Säure kaum angegriffen, während die anderen Metalle sie zersetzen. Kalium und Natrium lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff; sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Bildung von Fluoriden und leitet die Elektricität besser als Wasser; bei Anwendung von Platinpolen entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht Platinfluorid.

Die wasserfreie Verbindung ist ein höchst gefährlicher Körper; sie erzeugt in Berührung mit der Haut schmerzhafte Wunden und Geschwüre, welche nur langsam heilen, und ihre Dämpfe erzeugen Anschwellungen der Fingerspitzen und heftige Schmerzen unter den Nägeln; das Einathmen ihres Dampfes ist tödtlich. Professor Nicklés in Nancy fiel ihr zum Opfer, als er 1869 versuchte, Fluor zu isoliren. Um diese so gefährliche und flüchtige Substanz aufzubewahren, benutzt Gore Platinflaschen, auf die ein mit Paraffin überzogener Deckel luftdicht aufgeschraubt wird, und bewahrt sie an einem kühlen

Fig. 49.

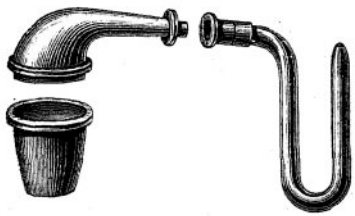
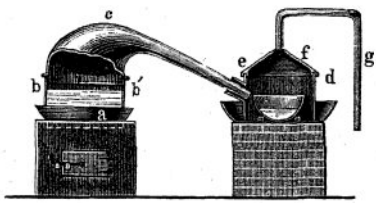


Fig. 50.



Orte auf. Uebersteigt die Temperatur 15°, so kann die Platinflasche platzen.

Die Zusammensetzung der Säure, dem Volum nach, bestimmte Gore dadurch, dass er eine bestimmte Menge reines Silberfluorid in Wasserstoff auf 100° erhitzte. Er fand so, dass ein Raumtheil Wasserstoff zwei Raumtheile Fluorwasserstoff liefert, welche auf je einen Gewichtstheil Wasserstoff 19 Gewichtstheile Fluor enthalten. Mallet fand aber, dass bei niedriger Temperatur das Gas das specifische Gewicht 1,759 hat, woraus sich ergiebt, dass es dann die Molecularformel F_2H_2 hat[1]).

(75) Wenn es nicht erforderlich ist, eine absolut wasserfreie Säure darzustellen, destillirt man Flussspath oder Kryolith mit concentrirter Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Den Platinapparat dafür zeigt Fig. 49. Die gebogene Röhre wird in eine Kältemischung getaucht, um das Gas zu verdichten; will man aber eine wässerige Säure bereiten, so benutzt man den Apparat Fig. 50. Er besteht aus einer Bleiretorte *a*, auf die bei *bb'* ein Bleihelm auf-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2232.

gekittet ist, dessen Röhre durch den Tubulus der ebenfalls aus Blei bestehenden Vorlage *d* geht; die Röhre *g* dient dazu, die Luft entweichen zu lassen; in der Vorlage befindet sich eine Platinschale mit Wasser, aber etwas seitlich von der Mündung der Röhre aufgestellt, damit nur die Dämpfe ins Wasser gelangen können, um zu verhüten, dass die Säure bleihaltig wird. Sie ist sehr löslich in Wasser, und diese Lösung theilt mit den anderen Wasserstoffsäuren dieser Gruppe die Eigenschaft, dass eine verdünnte Säure durch Kochen stärker und eine concentrirte dadurch schwächer wird, bis man eine Säure erhält, die unter dem gewöhnlichen Luftdruck bei 120° siedet und 36 bis 38 Proc. HF enthält[1]).

Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist etwas leichter als Wasser, das specifische Gewicht derselben bei 15° beträgt 0,9879, der Siedepunkt liegt bei 19,4° und bei — 102,5° erstarrt die Säure. In vollständig trockenem Zustande wirkt die Säure nicht auf Glas oder Kieselsäure ein; es genügt indess die geringste Menge von Wasser dazu, um eine Reaction hervorzurufen:

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

Auch ist kaum eine Einwirkung auf die Metalloïde oder Edelmetalle zu beobachten, während zur Bildung der Fluoride der anderen Metalle eine Temperatur von mindestens 20° erforderlich ist. Kalium und Natrium verhalten sich der Fluorwasserstoffsäure gegenüber wie gegen Wasser, es findet Entwickelung von Wasserstoff statt und die Metalle gehen in Fluoride über. Die Volumverhältnisse der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure sind von Gore ermittelt worden und es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass ein Volum Wasserstoff mit einem Volume Fluor zwei Volume Fluorwasserstoff bilden, so dass auf einen Gewichtstheil Wasserstoff 19 Gewichtstheile Fluor kommen.

Thorpe und Hambly[2]) haben die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und constatirt, dass dieselbe stark variirt, was aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Temperatur	Dampfdruck in mm	Specif. Gewicht, Luft = 1	Molecular-gewicht
26,4°	745	1,773	51,18
27,8	746	1,712	49,42
29,2	750	1,578	45,54
32,0	743	1,377	39,74
33,1	750	1,321	38,12
33,8	758	1,270	36,66
36,3	739	1,115	32,20
38,7	751	1,021	29,46

[1]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **116**, 218. — [2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 163.

Temperatur	Dampfdruck in mm	Specif. Gewicht, Luft = 1	Molecular-gewicht
39,2	743	1,002	28,94
42,8	741	0,910	26,26
47,3	745	0,823	23,76
57,5	750	0,737	21,28
69,4	746	0,726	20,96
88,1	741	0,713	20,58

Durch weitere Versuche wurde ermittelt, dass die Dampfdichte sich durch Verminderung des Druckes verringert, bei einer constanten Temperatur von ca. 32°. Die von Thorpe und Hambly gefundenen Zahlen beweisen, dass die Dissociation des Fluorwasserstoffdampfes continuirlich verläuft und sprechen diese Versuche gegen die früher vielfach angenommene Molecularformel H_2Fl_2.

Die Flusssäure wird zum Aetzen von Glas, namentlich für Scalen von Thermometern, Eudiometern u. s. w. angewendet. Die Operation ist sehr einfach; man überzieht den zu ätzenden Gegenstand mit einer dünnen Wachsschicht, auf die man die Eintheilung oder Schrift aufträgt und mit einer feinen Spitze in das Wachs eingravirt, so dass das Glas blossliegt. Zum Aetzen kann man keine wässerige Säure gebrauchen, da diese das Glas zu gleichförmig angreift und die Aetzung durchsichtig bleibt, während das Gas eine matte Aetzung erzeugt. Zu diesem Zwecke bringt man gepulverten Flussspath und concentrirte Schwefelsäure in einen Bleitrog, hängt die Röhre darin auf und bedeckt den Trog mit dickem Papier und lässt es so einige Stunden stehen.

(76) Fluoride. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen erhält man durch Einwirkung der wässerigen Säure auf die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate. Die Fluoride der Alkalimetalle, des Silbers und vieler anderer Metalle sind in Wasser löslich, die der Metalle der Calciumgruppe, des Aluminiums und der anderen Erdmetalle sind unlöslich. Viele verbinden sich mit Fluorwasserstoff zu festen krystallinischen Verbindungen, welche saure Fluoride genannt werden.

Um Fluor in einer Verbindung aufzufinden, erhitzt man die Substanz gelinde mit starker Schwefelsäure in einem Bleischälchen oder einem Platintiegel und bringt darüber ein mit Wachs überzogenes Uhrglas an, auf welches man Schriftzüge eingravirt hat. Nach einiger Zeit nimmt man es weg und entfernt das Wachs, nachdem man es geschmolzen hat, mit Fliesspapier. War die Menge des Fluors nicht zu gering, so sieht man nun die Schriftzüge deutlich in das Glas eingeätzt; bei geringen Mengen von Fluor aber erscheinen sie undeutlich oder sind nicht sichtbar, aber sie treten dann deutlich hervor, wenn man das Glas anhaucht. Es darf hierbei nicht übersehen werden, dass der Griffel, den man benutzt, nicht so hart sein darf, dass er Glas ritzt.

(77) Die quantitative Bestimmung des Fluors ist, besonders in Silicaten, nicht leicht durchzuführen. Aus den in Wasser löslichen

Fluormetallen, wird das Fluor durch Chlorcalcium oder Calciumnitrat als unlösliches Calciumfluorid gefällt. Enthält die Lösung freie Säure, so versetzt man zuerst mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction; der durch Chlorcalcium hervorgerufene Niederschlag enthält dann neben Calciumfluorid, Calciumcarbonat, welches nach dem Glühen durch verdünnte Essigsäure extrahirt wird. Bei Gegenwart von Metallsalzen werden die Metalle zunächst durch Natriumcarbonat abgeschieden und im Filtrate das Fluor wie vorhin gefällt.

Zur Bestimmung des Fluors bei Anwesenheit von Phosphorsäure (z. B. in den Knochen), sowie in Mineralien mengt man die fein gepulverte Substanz mit Kieselsäure und Kaliumcarbonat und schmilzt einige Zeit bei schwacher Rothgluth. Die Schmelze, welche nunmehr alles Fluor als Fluorkalium, neben Kaliumphosphat und Kaliumsilicat enthält, wird mit Wasser extrahirt und aus der filtrirten Lösung die Phosphorsäure, mit Silbernitrat, als Silberphosphat abgeschieden. In der vom Silberphosphat abfiltrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss an Silber mit Chlornatrium gefällt und das Chlorsilber durch Filtration getrennt. Man versetzt nun, zur Fällung der in Lösung befindlichen Kieselsäure mit Ammoniumcarbonat, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne. Die wässerige Lösung des Rückstandes enthält stets noch Antheile von Kieselsäure. Zur Entfernung derselben fügt man Natriumcarbonat und eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, filtrirt von dem Zinksilicat ab und fällt das Fluor wie oben angegeben, als Fluorcalcium. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Glühen mit verdünnter Essigsäure zu behandeln.

Chlor.

Cl = 35,37. Volumgewicht = 35,37.

(78) Dieses Gas wurde 1774 von Scheele entdeckt, welcher auch seine Eigenschaften genauer untersuchte[1]). Er erhielt es durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein und nannte das Gas den damals herrschenden Ansichten zufolge dephlogistisirte Salzsäure. Berthollet zeigte 1785, dass es der neueren antiphlogistischen Theorie nach als eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff betrachtet werden könne[2]), aber Davy zeigte 1810, dass dieses Gas ein einfacher Körper sei, dem er den Namen Chlor beilegte wegen seiner Farbe [χλωρός, grünlich-gelb][3]).

Das Chlor findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern immer mit Metallen verbunden, und zwar in grösster Menge als Natriumchlorid oder Kochsalz, welches den grössten Theil der festen

---

[1]) Opusculum, 1, 247. — [2]) Mém. Acad. Scienc. 1875, S. 276. — [3]) Phil. Trans. 1811, S. 1 u. 32.

Bestandtheile des Seewassers ausmacht und in mächtigen Schichten als Steinsalz in der Tertiärformation vorkommt. Mit ihm zusammen findet sich häufig auch Kaliumchlorid, KCl, entweder rein als Sylvin oder mit Magnesiumchlorid verbunden als Carnallit, $KClMgCl_2 + 6H_2O$, welches Mineral einen Hauptbestandtheil des Stassfurter Abraumsalzes bildet. Magnesiumchlorid kommt auch im Seewasser in ziemlicher Menge vor. In kleineren Mengen finden sich die folgenden Chloride und Oxychloride: Bleioxychlorid oder Hornblei, Pb_2OCl_2, Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, das in den Kratern der Vulcane vorkommt, Silberchlorid oder Hornsilber, AgCl, und basisches Kupferchlorid oder Atakamit, $Cu_2Cl(OH)_3$, u. s. w. Chlorwasserstoff oder Salzsäure bildet einen Bestandtheil vulcanischer Gase.

Die einfachste Weise, Chlor darzustellen, beruht auf der Zersetzung von Chlorwasserstoff, HCl, durch Mangandioxyd oder Braunstein, MnO_2. Die dabei stattfindende Reaction wird durch folgende Gleichung dargestellt:

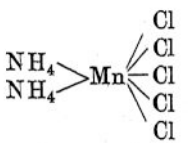
$$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

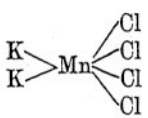
Diese Reaction verläuft aber in zwei Phasen:

1) $4HCl + MnO_2 = MnCl_4 + 2H_2O$,
2) $MnCl_4 = Cl_2 + MnCl_2$.

Der Sauerstoff des Braunsteines wird zuerst durch Chlor ersetzt, aber das so gebildete Tetrachlorid ist ein höchst unbeständiger Körper, welcher durch die während der Reaction erzeugte Wärme in Chlor und das Dichlorid zerfällt. Dies lässt sich leicht durch den folgenden Versuch beweisen. Man setzt den Braunstein vorsichtig zu gut abgekühlter und nicht zu concentrirter Salzsäure und erhält so eine tiefbraune Lösung, welche man von dem überschüssigen Braunstein abgiesst und dann gelinde erwärmt, wobei sich Chlor reichlich entwickelt.

Nach den neuesten Untersuchungen von G. Neumann (Sitzungsber. d. Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1894, Juliheft) enthält die dunkelbraune Lösung nicht Mangantetrachlorid, sondern Mangantrichlorid, $MnCl_3$, welch letzteres beim Erwärmen ebenfalls in Dichlorid und Chlor zerfällt. Es gelang Neumann, durch Versetzen der abgekühlten salzsauren Lösung mit 10 Proc. Ammoniumchlorid- oder Kaliumchloridlösung, Doppelsalze von der Zusammensetzung $(NH_4)_2MnCl_5$ und K_2MnCl_5 zu isoliren, entsprechend den Constitutionsformeln:

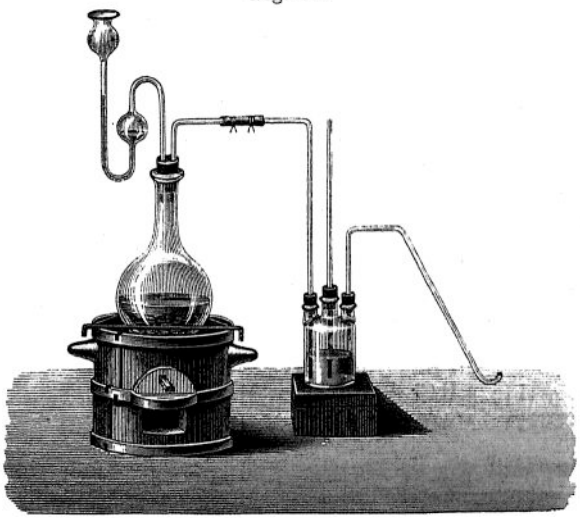




Die Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein ist ziemlich heftig; man darf daher den letzteren nicht in Pulverform verwenden, sondern in Gestalt von etwa erbsengrossen Stücken, auf die man so viel Salz-

säure giesst, dass sie nicht ganz damit bedeckt werden; beim gelinden Erwärmen entwickelt sich dann das Gas sehr regelmässig. Man wäscht dasselbe mit Wasser und fängt es, da es in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, über heissem Wasser auf. Der Apparat, den man hierzu benutzt, ist in Fig. 51 dargestellt.

Fig. 51.



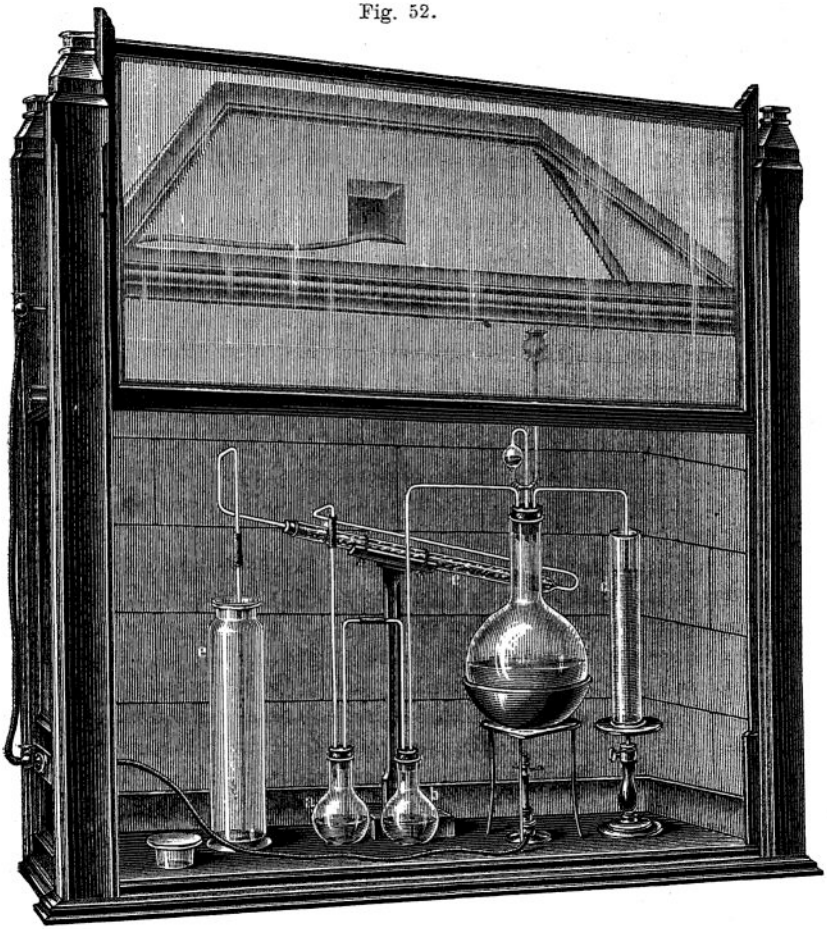
(79) Eine andere bequeme Methode, welche im Laboratorium häufig zur Darstellung von Chlor angewandt wird, ist die folgende: In einen grossen Kolben, Fig. 52, bringt man ein kaltes Gemisch von 20 *Theilen Schwefelsäure und 16 Theilen Wasser und setzt dazu ein* inniges Gemenge von 12 Theilen Kochsalz und 10 Theilen Braunstein. Die Entwickelung geht schon in der Kälte langsam vor sich und wird durch geringes Erwärmen beschleunigt. Bei dieser Reaction wirkt die aus dem Kochsalz durch Schwefelsäure freigemachte Salzsäure auf den Braunstein, es bildet sich aber kein Manganchlorid, da dieses ebenfalls von der Schwefelsäure in Salzsäure und Mangansulfat, $MnSO_4$, zerlegt wird. Die Endreaction wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2\,NaCl + 3\,H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + 2\,NaHSO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Um das nach den beiden Methoden dargestellte Gas zu reinigen, leitet man es erst durch eine Waschflasche *a*, Fig. 52, die Wasser enthält, um etwa entweichende Salzsäuredämpfe zu absorbiren und dann durch eine andere Waschflasche *b* mit concentrirter Schwefelsäure, welche den Wasserdampf zurückhält. Will man das Gas vollständig trocken haben, so muss man es durch eine lange, schwach geneigte Röhre *c*, die mit Stückchen von Bimsstein, welche mit starker

Schwefelsäure befeuchtet sind, gefüllt ist, leiten. Die Röhre *d*, welche in einen Cylinder mit Wasser taucht, dient als Sicherheitsröhre, durch welche, wenn die Entwickelung zu heftig werden sollte, das überschüssige Gas entweicht. Es ist selbstverständlich, dass man, um das Gas frei von Luft zu erhalten, die Entwickelung so lange andauern lassen muss, bis alle Luft aus dem Apparate durch das Gas verdrängt

Fig. 52.



ist. Dieser Punkt ist erreicht, wenn das Gas vollständig von Natronlauge absorbirt wird. Der Braunstein enthält gewöhnlich etwas kohlensauren Kalk, welcher durch die Säuren zersetzt wird unter Bildung von Kohlendioxyd, welches sich dem Chlor beimischt. Wenn man diese Verunreinigung vermeiden will, so muss man den Braunstein erst mit verdünnter Salpetersäure behandeln und ihn dann tüchtig mit Wasser waschen.

Wenn man doppeltchromsaures Kalium (Kaliumdichromat) mit Salzsäure erwärmt, so findet ebenfalls eine ruhige Entwickelung von Chlor statt, und es bilden sich Chromchlorid und Kaliumchlorid:

$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 = 3\,Cl_2 + Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O.$$

Chlor wird auch erhalten, wenn man Chlorkalk mit Salzsäure behandelt. Die hierbei stattfindende Zersetzung wird bei unterchloriger Säure näher erörtert werden. Man benutzt dieses Verfahren in der Bleicherei und zur Entwickelung kleiner Mengen Chlor, welches als Desinfectionsmittel dienen soll, z. B. für Leichenzimmer, indem man auf den in einem Teller enthaltenen Chlorkalk etwas verdünnte Salzsäure giesst.

(80) Wenn ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft über erhitzte Ziegelsteine geleitet wird, so verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser und Chlor wird frei (Oxland, 1847):

$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Diese Zersetzung findet noch viel leichter statt, wenn die Ziegelsteine zuerst in Lösungen gewisser Metallsalze getränkt worden sind; besonders dazu geeignet ist Kupfervitriol und man erhält, wenn man die überschüssige Salzsäure absorbirt, ein Gemenge von Stickstoff und Chlor. Dies Verfahren wurde zuerst von Henry Deacon in Widnes im Grossen angewendet zur Darstellung von Chlor und Chlorkalk. Diese eigenthümliche Reaction, deren Mechanismus noch nicht ganz verstanden ist, lässt sich mit Hülfe des nachstehenden Apparates, Fig. 53, illustriren.

Die Flasche *a* enthält ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure und der daraus entweichende Chlorwasserstoff geht durch die Röhre *b*, welche mit kleinen Stücken von unglasirtem Thon, die mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol getränkt sind, gefüllt ist. Die Röhre wird gelinde erhitzt und zugleich Luft durch die Röhre *c* eingeleitet; die entweichenden Gase gehen erst durch die Wasser enthaltende Waschflasche *e*, um die überschüssige oder nicht zersetzte Salzsäure zu absorbiren, und dann durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre *d*, in welcher der Wasserdampf zurückgehalten wird. Die Flasche füllt sich dann allmälig mit einem Gemische von Chlor und Stickstoff, welches schwerer als Luft ist und daher diese daraus verdrängt. Das Kupfersulfat bleibt dabei ganz unverändert und kann für lange Zeit zu demselben Zwecke benutzt werden.

Wenn wasserfreies Magnesiumchlorid in Gegenwart von Luft erhitzt wird, so geht folgende Reaction vor sich:

$$MgCl_2 + O = MgO + Cl_2.$$

Das Magnesiumchlorid verliert sein Chlor und nimmt dafür Sauerstoff auf und bildet Magnesiumoxyd oder Magnesia, MgO, welches man durch Auflösen in Salzsäure wieder in Magnesiumchlorid verwandeln und so wiederum zur Darstellung von Chlor benutzen kann.

(81) Chlor ist ein grünlichgelbes Gas, welches einen erstickenden und sehr unangenehmen Geruch besitzt. In sehr verdünntem Zustande

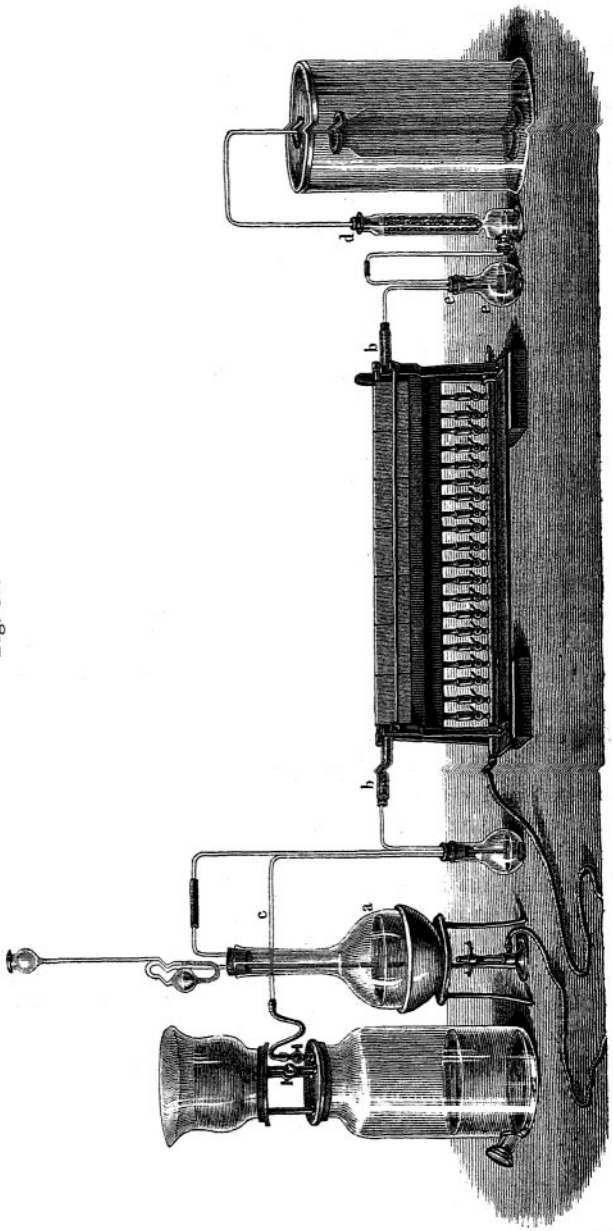


Fig. 53.

gleicht der Geruch dem von Seetang. Die Einathmung, auch von kleinen Mengen, erzeugt heftigen Husten und Schnupfen, indem es die

Schleimhäute angreift; grössere Mengen führen Blutspucken und den Tod herbei. Aus dem Atomgewichte 35,37 berechnet sich das specifische Gewicht des Chlors zu 2,4502. Aus den genauen Versuchen von Ludwig ergiebt sich, dass dasselbe bei einer Temperatur unter 200° etwas grösser ist; aber über dieser Temperatur wird es constant[1]), bleibt so bis zu 1200°[2]) und entspricht dem theoretischen Werthe; bei etwa 1400° aber verringert es sich auf 2,02[3]), indem nun ein Theil der Molekeln in freie Atome zerfallen sind. Ein Liter wiegt bei Normaldruck und 0° 3,17344 g.

Durch starke Kälte oder erhöhten Druck verdichtet es sich zu einer gelblichen, beweglichen Flüssigkeit (Northmore, 1805 u. 1806). Bei 0° erfordert die Verdichtung einen Druck von sechs Atmosphären, bei 12,5° einen von 8,5 Atmosphären und bei — 35° wird es unter dem gewöhnlichen Luftdrucke flüssig[4]). Es siedet bei — 33,6°[5]) und mischt sich nicht mit Wasser; sein Brechungsindex ist kleiner als der des letzteren, und es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Bei — 102° erstarrt es zu einer gelben, krystallinischen Masse[6]). Flüssiges Chlor wird heute fabrikmässig dargestellt und in Stahlflaschen in den Handel gebracht.

Chlorgas ist in Wasser ziemlich löslich; ein Theil kaltes Wasser löst ungefähr zwei Raumtheile Chlor auf, heisses Wasser weniger. Da es Quecksilber augenblicklich angreift, so muss man es, wie schon erwähnt, entweder über heissem Wasser auffangen, oder, wenn man es trocken haben will, leitet man es auf den Boden einer aufrecht stehenden Flasche oder eines Cylinders, wo es sich als schweres Gas ansammelt und die leichtere Luft verdrängt, Fig. 52 und 53.

(82) Chlor ist nicht brennbar, da es es keine directe Verbindung mit Sauerstoff eingeht, dagegen hat es eine sehr grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff und vereinigt sich damit zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure. Es verbindet sich auch direct mit allen Metallen, oft unter Feuererscheinung und bildet Chloride.

Wenn man eine Wasserstoffflamme in einen mit Chlor gefüllten Cylinder einsenkt, so brennt sie mit bläulicher Flamme fort, Fig. 54. Ebenso kann man Chlor in Wasserstoff verbrennen, wenn man den in einem umgekehrten Cylinder enthaltenen Wasserstoff anzündet und dann in diesen Chlor einleitet, Fig. 55. Wenn man zwei gleich grosse Cylinder, von welchen der eine mit Chlor, der andere mit Wasserstoff gefüllt ist, mit ihren einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt, die Gase sich mischen lässt und dann einen brennenden Körper der Mündung nähert, so schlägt die Flamme mit einem eigenthüm-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 232. — [2]) Langer u. V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2769; Crafts, ibid. 16, 457. — [3]) Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Untersuch. S. 46 (Fr. Vieweg u. Sohn, 1885). — [4]) Faraday, Phil. Trans. 1823, S. 160. — [5]) Regnault, Jahresb. Chem. 1863, S. 70. — [6]) Olszewski, Monatsh. Chem. 5, 127.

Fig. 54.

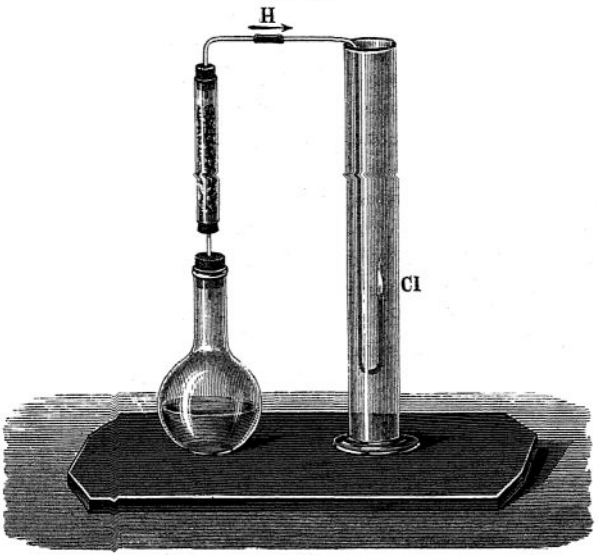


Fig. 55.

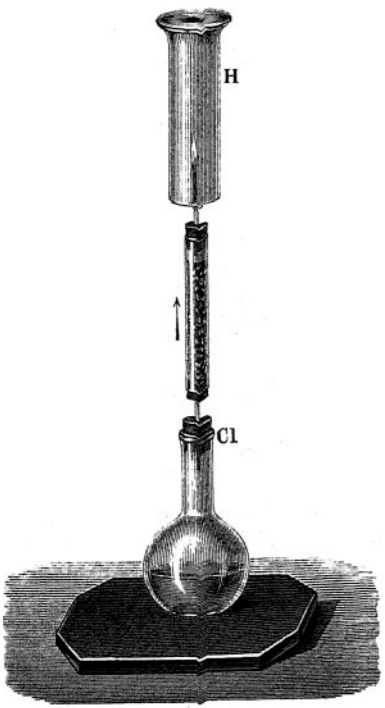
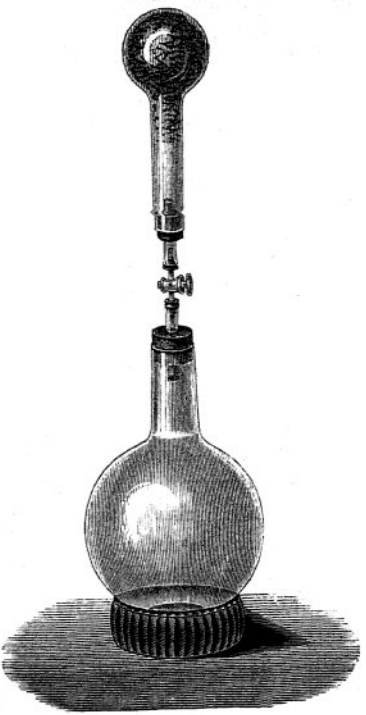


Fig. 56.



lichen Geräusche in die Gefässe und es erheben sich dicke Wolken von Salzsäuregas. Dieser Versuch kann nicht im Sonnenlichte ausgeführt werden, da unter dem Einflusse des Lichtes Chlor und Wasserstoff sich leicht vereinigen; man stellt ihn daher am besten in einem theilweise verdunkelten Zimmer oder des Abends bei künstlichem Lichte an.

Die nachstehenden Versuche zeigen die Fähigkeit des Chlors, sich nicht bloss mit freiem Wasserstoff, sondern auch mit dem in Verbindungen enthaltenen zu verbinden.

Man mischt so schnell als möglich ein Volum ölbildendes Gas, C_2H_4, mit zwei Volumen Chlor und zündet das Gemisch an, welches mit einer dunkelrothen Flamme und unter Ausstossung dichter, dunkler Rauchwolken abbrennt; die Producte der Verbrennung bestehen aus Salzsäure und fein zertheiltem Kohlenstoff:

$$C_2H_4 + 2\,Cl_2 = C_2 + 4\,HCl.$$

Wirft man ein mit Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, getränktes Stück Fliesspapier in einen mit Chlor gefüllten Cylinder, so tritt Entzündung unter Bildung schwarzer Wolken ein, indem hier ebenfalls das Chlor sich mit dem Wasserstoff verbindet und Kohlenstoff ausgeschieden wird.

Eine brennende Kerze brennt in Chlor mit dunkelrother, stark russender Flamme, indem hier wieder dasselbe stattfindet, wie bei dem letzten Versuche.

Wenn man Schwefelwasserstoff, SH_2, in Chlorwasser leitet, so scheidet sich Schwefel als gelbliches Pulver ab und die Lösung enthält Salzsäure.

Die Verwandtschaft des Chlors zu anderen Elementen wird durch die folgenden Versuche erläutert:

In die mit einem Hahn versehene Flasche, Fig. 56 (a. v. S.), bringt man einige Blätter von unechtem Blattgold, pumpt dann die Luft aus, schliesst den Hahn und verbindet die Röhre mit einer Chlor enthaltenden Flasche. Der Hahn wird dann geöffnet, und das rasch einströmende Chlor verbindet sich mit dem Kupfer des Blattgoldes unter Feuererscheinung und Bildung gelber Dämpfe von Kupferchlorid.

Wirft man gepulvertes Antimon in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so entzündet es sich unter Bildung eines glänzenden Feuerregens und dicker, weisser Dämpfe von Antimonchlorid.

Ein Stückchen Phosphor entzündet sich von selbst in Chlorgas und verbrennt mit nicht leuchtender, fahler Flamme zu Phosphorchlorid.

Schmilzt man etwas Natrium in einem Löffelchen und taucht es in das nicht getrocknete Gas, so entzündet sich das Metall und verbrennt zu gewöhnlichem Kochsalze. Eigenthümlich ist es, dass in vollständig trockenem Chlorgas Natrium, ohne sich zu entzünden, geschmolzen werden kann. Erst bei stärkerem Erhitzen verbrennt es[1]), Kalium dagegen entzündet sich leicht im feuchten wie im trockenen Gase.

[1]) Wanklin, Chem. News 20, 271.

(83) Draper hat angegeben, dass Chlor, welches dem Lichte längere Zeit ausgesetzt war, sich leichter mit Wasserstoff vereinige, als solches, welches im Dunkeln aufbewahrt wurde und schloss daraus, dass dieses Element in zwei allotropen Zuständen vorkomme [1]). Spätere sorgfältige Versuche von Bunsen und Roscoe haben jedoch ergeben, dass kein Unterschied zwischen beleuchtetem und nicht beleuchtetem Chlor besteht [2]).

Budde will beobachtet haben, dass, wenn Chlor dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt wird, es sein Volum vergrössere, nicht durch die Einwirkung der Wärmestrahlen, sondern durch die der chemisch wirksamen, und dass es im Dunkeln sich wieder auf das ursprüngliche Volum zusammenziehe. Als Roscoe und Schorlemmer seine Versuche wiederholten, konnten sie dieselben nicht bestätigen. Es erscheint daher nicht genügender Grund vorhanden, allotrope Zustände für Chlor anzunehmen.

(84) Die Eigenschaft des Chlors, organische Farbstoffe zu zerstören, hat eine sehr ausgebreitete praktische Anwendung zum Bleichen von Baumwolle, Leinen und der verschiedenen zur Fabrikation von Papier benutzten Fasern gefunden. Chlor bleicht nur in Gegenwart von Wasser, welches dabei zersetzt wird in Wasserstoff, der sich mit dem Chlor verbindet, und in Sauerstoff, welcher im Augenblicke des Freiwerdens die organischen Farbstoffe oxydirt und daher bleicht. Dieses Verhalten des Chlors lässt sich leicht zeigen, indem man ein Stück wohl getrocknetes Lackmuspapier oder mit Krapproth gefärbtes Baumwollenzeug in trockenes Chlor bringt; die Farbe verschwindet nicht, so lange man das Papier oder Zeug nicht anfeuchtet, aber so bald dies geschieht, wird die Farbe rasch und vollständig zerstört. Mineralfarben werden in der Regel nicht von Chlor angegriffen, ebenso wenig wie Russ; übermalt man daher ein bedrucktes Stück Papier mit gewöhnlicher schwarzer Tinte, welche Eisensalze organischer Säuren enthält und bringt es in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so kommt die Schrift wieder zum Vorschein, da der Lampenruss der Druckerschwärze nicht verändert wird.

Chlor zerstört nicht nur Farbstoffe, sondern auch andere organische Körper und ist daher ein vortreffliches Desinfectionsmittel und wird häufig zur Zerstörung übler Gerüche und giftiger Keime benutzt, welche bei ansteckenden Krankheiten entweder in der Luft oder im Wasser enthalten sind. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass das Chlor hier ebenfalls als indirectes Oxydationsmittel wirkt.

(85) Chlorhydrat, $Cl_2 + 10\,H_2O$. Wenn Chlor in Wasser, einige Grade über 0^0, eingeleitet wird, so scheiden sich Krystalle aus. Man erhält dieselben rein, wenn man sie in der Kälte rasch zwischen Filtrirpapier presst. Faraday fand, dass sie 27,70 Proc. Chlor enthalten

---

[1]) Phil. Mag. 1845, **27**, 327 und 1857, **14**, 161. — [2]) Pogg. Ann. **100**, 481.

und folglich die oben angegebene Formel haben. Die Krystalle zerfallen an der Luft bald in Chlorgas und eine wässerige Lösung von Chlor; aber in zugeschmolzenen Glasröhren kann man sie leicht erhalten; sie zersetzen sich dann erst, wenn man sie auf 38° erhitzt. Es bilden sich dann zwei Schichten, von welchen die untere aus flüssigem Chlor und die obere aus gesättigtem Chlorwasser besteht. Bringt man das getrocknete Hydrat in den Schenkel *a b* der Röhre, Fig. 57, und schmilzt diese bei *c* zu, wobei man das Chlorhydrat durch eine Kältemischung abkühlen muss, so lässt

Fig. 57.

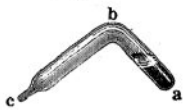
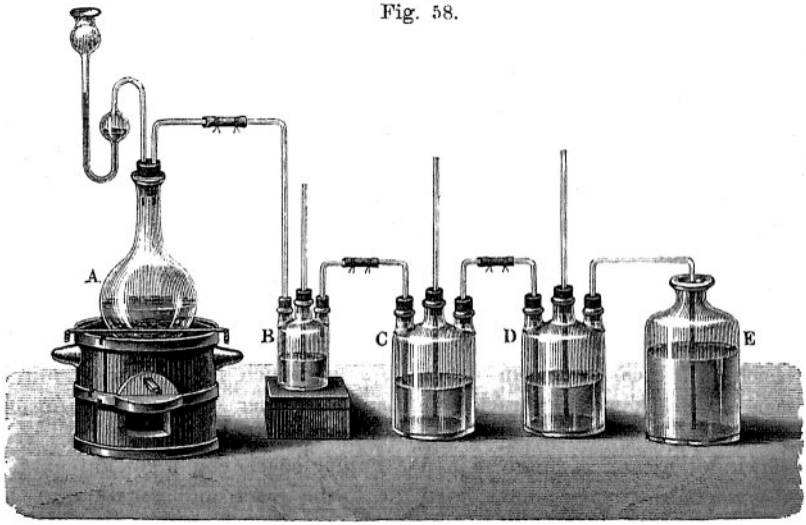
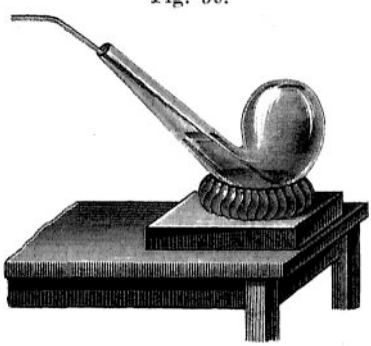


Fig. 58.



sich mit diesem Apparate die Bildung von flüssigem Chlor leicht illustriren. Man erwärmt den Schenkel *a b* durch laues Wasser und taucht den anderen in eine Kältemischung; das Chlor destillirt über und eine wässerige Lösung bleibt zurück.

Fig. 59.



Das Chlorwasser hat eine schwach grünliche Farbe und riecht stark nach freiem Chlor. Man stellt es dar, indem man Chlor durch eine Reihe von Woulff'schen Flaschen leitet, welche kaltes Wasser enthalten (Fig. 58). Noch einfacher erhält man eine gesättigte Lösung, wenn man das Gas in eine umgekehrte Retorte leitet (Fig. 59), welche mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und welche man, so wie sich Gas über dem Wasser ansammelt, umschüttelt.

Chlor löst sich am reichlichsten in Wasser von 19°; die Löslichkeit nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur, so dass bei 100° sich gar kein Gas mehr löst. Unter 10° vermindert sich die Löslichkeit ebenfalls, indem dann die Bildung des Hydrates anfängt. Der Absorptions-Coëfficient des Chlors in Wasser zwischen 10 und 41,5° wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$c = 3{,}0361 - 0{,}046196\,t + 0{,}0001107\,t^2.$$

Ein Raumtheil Wasser absorbirt die nachstehenden Raumtheile von Chlor, berechnet auf die Normaltemperatur 0° und den Normaldruck 760 mm [1]):

Temp. Grade.	Raumtheile	Unterschied	Temp. Grade.	Raumtheile	Unterschied
10°	2,5852	0,0439	26°	1,9099	0,0404
11	2,5413	0,0436	27	1,8695	0,0400
12	2,4977	0,0434	28	1,8295	0,0400
13	2,4543	0,0432	29	1,7895	0,0396
14	2,4111	0,0430	30	1,7499	0,0395
15	2,3681	0,0428	31	1,7104	0,0392
16	2,3253	0,0425	32	1,6712	0,0390
17	2,2828	0,0423	33	1,6322	0,0388
18	2,2405	0,0421	34	1,5934	0,0384
19	2,1984	0,0419	35	1,5550	0,0384
20	2,1565	0,0417	36	1,5166	0,0381
21	2,1148	0,0414	37	1,4785	0,0379
22	2,0734	0,0412	38	1,4406	0,0377
23	2,0322	0,0410	39	1,4029	0,0374
24	1,9912	0,0408	40	1,3656	
25	1,9504	0,0405			

Wenn man Chlor mit einem anderen Gase wie Wasserstoff oder Kohlendioxyd gemischt durch Wasser zwischen 11° bis 38° leitet, so wird mehr absorbirt, als sich nach dem Gesetze von Dalton und Henry berechnet [2]), und die Menge wechselt mit der Temperatur und der Natur des beigemischten Gases.

Gesättigtes Chlorwasser lässt, der Luft ausgesetzt, Chlor entweichen und bleicht kräftig organische Farbstoffe; wenn frei von Salzsäure, röthet es blaues Lackmuspapier nicht, ehe es bleicht. Dem

---

[1]) Schönfeld, Ann. Chem. Pharm. **93**, 26 u. **96**, 8. — [2]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **95**, 357.

Lichte ausgesetzt, verändert es sich bald unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Wittwer hat den Vorschlag gemacht, diese Reaction zu benutzen zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes [1]), aber wie Bunsen und Roscoe gezeigt haben, ist diese Methode wegen verschiedener Schwierigkeiten nicht praktisch ausführbar. Es hat sich gezeigt, dass die Zersetzung des Wassers nicht regelmässig vor sich geht und sich verlangsamt, je mehr Salzsäure gebildet wird [2]).

(86) Qualitative und quantitative Bestimmung des Chlors. Freies Chlor ist leicht nachzuweisen, durch seine eigenthümliche Farbe, den erstickenden Geruch und seine bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe. Sehr kleine Mengen können entdeckt werden, indem man ein mit Stärkekleister und einer Lösung von Kaliumjodid, KJ, befeuchtetes Papier in das zu untersuchende Gas oder die Flüssigkeit taucht. Selbst wenn die Menge des Chlors äusserst gering ist, tritt eine blaue Färbung des Papiers ein, welche dadurch entsteht, dass Jod frei gemacht wird, welches mit Stärke eine eigenthümliche blaue Verbindung bildet:

$$Cl_2 + 2\,KJ = J_2 + 2\,KCl.$$

Es darf aber hierbei nicht vergessen werden, dass ein Ueberschuss von Chlor die blaue Farbe wieder zerstört, und dass ferner verschiedene andere Körper, wie Brom, Ozon, die höheren Oxyde des Stickstoffes und andere oxydirende Verbindungen gerade wie Chlor auf Kaliumjodid einwirken. Chlorwasserstoff und alle in Wasser löslichen Metallchloride geben mit einer Lösung von Silbernitrat, $AgNO_3$, einen weissen, flockigen Niederschlag von Silberchlorid, AgCl:

$$HCl + NO_3Ag = AgCl + NO_3H.$$

Selbst bei einer Verdünnung von einem Theile Chlor in 1000000 Theilen Wasser tritt noch eine deutliche Trübung ein. Das gefällte Chlorsilber färbt sich, dem Lichte ausgesetzt, grauviolett; in Wasser und verdünnten Säuren, namentlich Salpetersäure, ist es unlöslich; dagegen löst es sich sehr leicht in Lösungen von Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natrium). In einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (Mercuronitrat), $(NO_3)_2Hg_2$, erzeugen die löslichen Chloride ebenfalls einen weissen Niederschlag von Calomel, Hg_2Cl_2, welcher in Ammoniak nicht löslich ist, aber von demselben schwarz gefärbt wird.

Bromide und Jodide werden ebenfalls von einer Silberlösung gefällt; das Silberbromid ist aber weniger löslich in Ammoniak als Silberchlorid und das Silberjodid fast unlöslich. Um Chlor in Gegenwart von Brom oder Jod nachzuweisen, destillirt man die betreffende Substanz, die vollständig trocken sein muss, mit concentrirter Schwefel-

[1]) Pogg. Ann. **94**, 597 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 63. — [2]) Pogg. Ann. **96**, 373.

säure und Kaliumdichromat (rothem, chromsaurem Kalium). Wenn man ein dunkelrothes Destillat erhält, so kann Chlor gegenwärtig sein, indem es die Verbindung CrO_2Cl_2 bildet; die dunkle Farbe kann aber auch von freiem Brom oder Jod herrühren, welche auf Zusatz von Ammoniak eine farblose Lösung bilden, während Chromoxychlorid sich darin mit gelber Farbe, unter Bildung von Ammoniumchromat löst. Uebersättigt man diese Lösung mit Essigsäure und fügt zu der heissen, verdünnten Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung von Bleiacetat (Bleizucker), so entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat (Chromgelb). Zur quantitativen Bestimmung von gebundenem Chlor führt man es in Silberchlorid über und bestimmt dessen Gewicht; 143,03 Theile dieser Verbindung enthalten nach Stas 35,37 Theile Chlor. Freies Chlor wird von einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd in Salzsäure übergeführt:

$$Cl_2 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,ClH + H_2SO_4.$$

Aus der Lösung wird dann das Chlor durch Silbernitrat gefällt. Freies Chlor kann auch volumetrisch bestimmt werden, worüber Näheres bei Chlorkalk nachzusehen ist.

Das Atomgewicht des Chlors wurde zuerst von Berzelius zugleich mit dem des Kaliums und Silbers ermittelt. Er fand, dass 100 Kaliumchlorat beim Erhitzen 39,15 Sauerstoff und 60,85 Kaliumchlorid geben. Mit der Annahme, dass Kaliumchlorat drei Atome Sauerstoff enthält und sein Atomgewicht 16 ist, ergab sich für das Verbindungsgewicht des Kaliumchlorids 74,605. Aus 100 Theilen des letzteren erhielt er 192,4 Theile Silberchlorid, oder 74,605 geben 143,54. Ferner fand er, dass 100 Theile Silber 132,75 Theile Silberchlorid liefern. Hieraus berechnete Berzelius das Atomgewicht des Chlors zu 35,412[1]).

Penny fand dann, dass 100 Theile Kaliumchlorat beim Abdampfen mit Salzsäure 74,521 Kaliumchlorid hinterlassen, und dass man aus 100 Theilen Silber 132,84 Theile Silberchlorid erhält[2]).

Marignac stellte zwei Versuchsreihen an, wobei er ähnlich wie Berzelius verfuhr. In der ersten fand er 35,372 und in der zweiten 35,462 als Atomgewicht des Chlors[3]).

Die umfassendsten und genauesten Bestimmungen aber wurden von Stas ausgeführt. Derselbe zerlegte Kaliumchlorid durch Erhitzen für sich oder mit Salzsäure; verwandelte Chloride in Nitrate; bestimmte die Zusammensetzung von Silberchlorat und stellte Silberchlorid auf vier verschiedene Weisen synthetisch dar. Er fand, dass, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffes 16 ist, das des Chlors zwischen 35,455 und 35,460 liegt und das Mittel seiner, Marignac's und Penny's Versuchen die Zahl 35,457 ergiebt, oder wenn man das des Sauerstoffes zu 15,96 annimmt, das des Chlors 35,368 ist[4]), oder fast genau 35,37.

---

[1]) Lehrb. 3. Aufl. 5, 106. — [2]) Phil. Trans. 4, 129. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 44, 11; Bibl. univ. de Genève, 43, 350. — [4]) Unters. Gesetz chem. Prop. Atomgew. u. s. w. Deutsch von Aronstein, Leipzig, 1867.

Chlor und Wasserstoff.

Wasserstoffchlorid, Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, HCl = 36,37. Volumgewicht = 18,185.

(87) Die arabischen Alchemisten kannten die Salzsäure nicht, obwohl sie dieselbe, mit Salpetersäure gemischt, als Königswasser gebrauchten, welches sie durch Destillation von Salpeter, Salmiak und Vitriol erhielten.

Zuerst wird die Salzsäure von dem deutschen Chemiker Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, welcher sie durch Destillation von „gutem Vitriol und *Sal commune*“ erhielt und unter dem Namen *Spiritus salis* oder Salzgeist beschreibt. Glauber stellte dieselbe Säure in der Mitte des 17. Jahrhunderts durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz dar, und Stephen Hales beobachtete, dass, wenn Salmiak, NH_4Cl, mit Schwefelsäure erhitzt wird, sich ein Gas entwickelt, welches in Wasser löslich ist [1]). Dieses Salzsäuregas wurde zuerst von Priestley rein erhalten, indem er es über Quecksilber auffing [2]). Davy zeigte endlich 1810, dass dieses Gas, das früher als Sauerstoffverbindung betrachtet wurde, nur Chlor und Wasserstoff enthält.

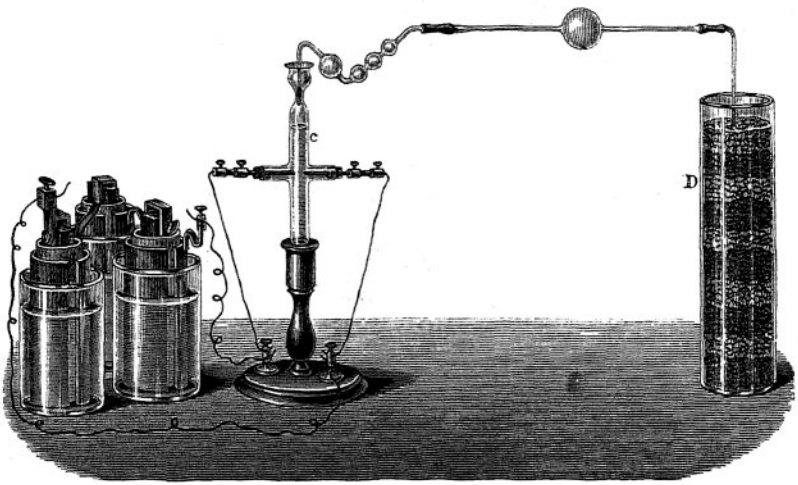
Chlorwasserstoff findet sich in vulcanischen Gasen, so in denen des Heklas [3]) und des Vesuvs [4]). Einige südamerikanische Flüsse, die in den vulcanischen Districten der Anden entspringen, enthalten Chlorwasserstoff in Lösung.

Chlorwasserstoff entsteht leicht durch directe Vereinigung seiner Elemente. Mischt man gleiche Raumtheile derselben im Dunkeln, so findet keine Einwirkung statt, und man kann das Gemenge, wenn man alles Licht sorgfältig ausschliesst, eine beliebige Zeit ohne Veränderung aufbewahren. Setzt man es aber dem Lichte aus, so tritt eine Verbindung ein, und wenn die Lichtquelle kräftig und namentlich reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, so verbinden sich die zwei Elemente unter heftiger Explosion, und dasselbe findet statt, wenn man das Gemisch mit einer Flamme entzündet, oder einen elektrischen Funken durchschlagen lässt. Um diese Eigenschaft als Vorlesungsversuch zu zeigen, kann man ein Kölbchen aus dünnem Glase über warmem Wasser halb mit Chlor und dann mit Wasserstoff füllen. Man verkorkt es und bringt es entweder in das Sonnenlicht oder setzt es der glänzenden Flamme von brennendem Magnesiumdraht aus, wodurch das Fläschchen unter Explosion und Auftreten von Salzsäure-

[1]) Vegetable Statics, 1727. — [2]) Observations on different kinds of air, 1772, **3**, 308. — [3]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **62**, 1. — [4]) Palmieri, Incendio Vesuviano, 1872.

dämpfen zertrümmert wird. Viel besser aber verwendet man zu diesem Versuche ein Gemisch von genau gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Chlor, welches man durch elektrolytische Zersetzung von wässeriger Salzsäure erhält. Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in Fig. 60 dargestellt. Das Glasgefäss *c* enthält ungefähr 120 ccm reiner 30 procentiger Salzsäure; durch die Wandung gehen die beiden Pole, welche durch Kautschukstopfen befestigt sind und aus der harten Kohle bestehen, wie solche für das elektrische Bogenlicht verwendet wird. Der Apparat wird in einem verdunkelten Zimmer, das man mit einer Kerze oder einer kleinen Gasflamme beleuchtet, aufgestellt und die Pole mit drei oder vier Bunsen'schen Elementen verbunden. Man beobachtet dann, dass anfangs sich nur Gas von dem negativen Pole entwickelt,

Fig. 60.

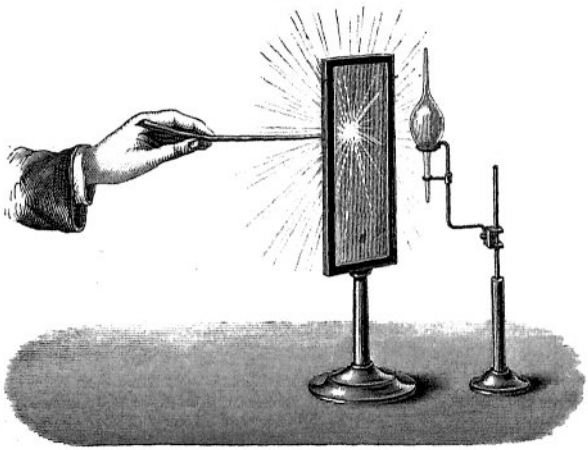


welches Wasserstoff ist, während das Chlor, das sich am positiven Pole entwickeln sollte, im Wasser gelöst bleibt, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Nachdem die Entwickelung zwei bis drei Stunden angedauert hat, werden genau gleiche Raumtheile der zwei Gase frei, welchen weder Sauerstoff noch Oxyde des Chlors beigemischt sind[1]). Das entweichende Gas wird in der kleinen Kugelröhre mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, um Salzsäuredämpfe zurückzuhalten und dann durch eine dünne Glaskugel von der Grösse eines Hühnereies geleitet, welche man sich aus leicht schmelzbaren Glasröhren darstellt. Die beiden Enden der Röhre zieht man aus, so dass sie in der Mitte nicht dicker als 1 mm sind, nur das äusserste Ende lässt man etwas dicker, um es mit dem Apparate durch dünne Kautschukröhrchen verbinden

[1]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **96**, 357.

zu können; das andere Ende verbindet man ebenfalls auf dieselbe Weise mit einem Gefässe *D*, welches abwechselnd mit Schichten von Aetzkalk und Holzkohle gefüllt ist und dazu dient, das entweichende Chlor zu absorbiren. Wenn das Gas durch die Kugel während 10 Minuten gestrichen ist, wobei durch die Waschkugel gewöhnlich zwei Blasen in der Secunde gehen, nimmt man die Kugel ab und verschliesst die Kautschukröhren mit Stücken eines Glasstabes und schmilzt dann den dünnsten Theil der Glasröhre zu, was leicht geschieht, indem man sie der Spitze einer kleinen Gasflamme nähert, wodurch sich das Glas erweicht, ohne glühend zu werden. Da aber bei der geringsten Ueberhitzung eine Explosion stattfinden kann, so ist es rathsam, bei dieser Operation die Kugel mit einem Tuche zu umwickeln. Auf diese Weise kann man in einem Tage viele solcher Kugeln mit Chlorknallgas

Fig. 61.



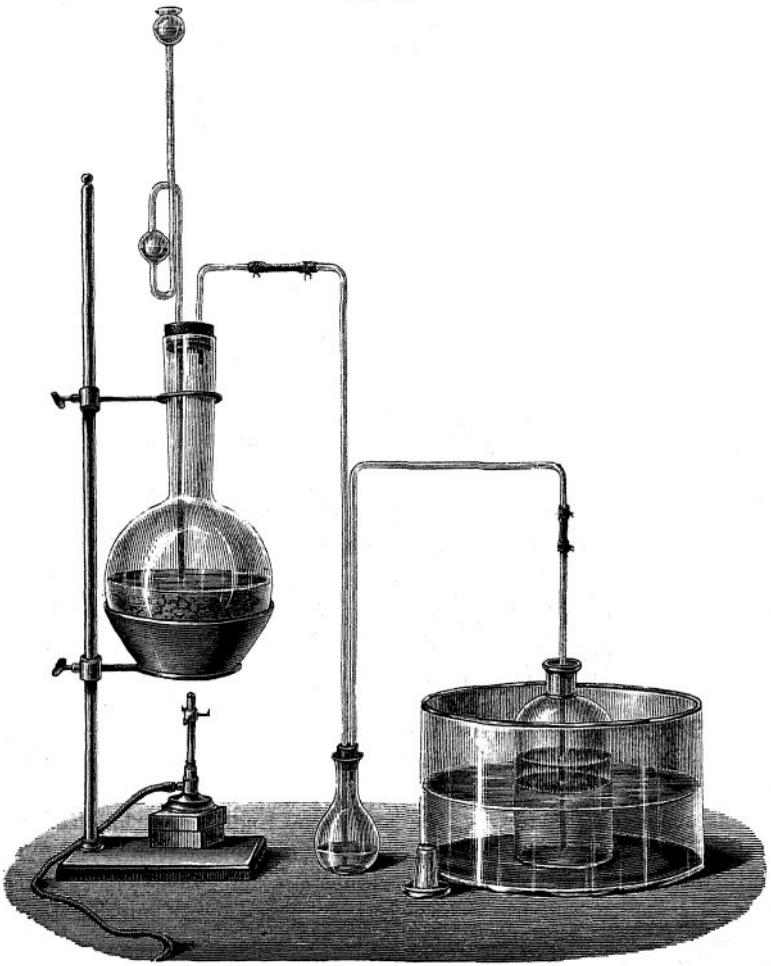
füllen und sich noch die Arbeit erleichtern, wenn man eine Reihe von Kugeln durch Kautschukröhrchen verbindet und, nachdem das Gas längere Zeit, je nach der Anzahl der Kugeln, durchgestrichen ist, dieselben zuschmilzt. Um sicher zu sein, dass alle Kugeln, dem Lichte ausgesetzt, explodiren, numerirt man dieselben, und setzt die erste und letzte dem Lichte der Sonne oder des brennenden Magnesiums aus, Fig. 61. Explodiren diese, so ist man sicher, dass alle anderen es auch thun. Die oben angegebene Menge von Säure genügt zur Herstellung von 60 solcher Kugeln, welche sich im Dunkeln beliebig lange aufbewahren lassen [1]).

Wenn man poröse Holzkohle mit Chlorgas sättigt und dann im Dunkeln Wasserstoff darüber leitet, so bildet sich ebenfalls Chlorwasserstoff.

[1]) Roscoe, Proceed. Manchester, Lit. and Phil. Soc. Februar 1865.

Es ist schon unter Chlor erwähnt worden, dass Chlorwasserstoff sich auch bildet bei der Einwirkung von Chlor auf viele wasserstoffhaltige Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, ölbildendes Gas, Terpentinöl u. s. w. Chlorwasserstoff entsteht ebenfalls leicht, wenn man

Fig. 62.



Wasserstoff über erhitzte, metallische Chloride leitet, z. B. über Silberchlorid, wobei die folgende Reaction stattfindet:

$$2\,AgCl + H_2 = 2\,HCl + Ag_2.$$

(88) Zur Darstellung von Chlorwasserstoff im Grossen sowohl wie im Laboratorium lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Kochsalz (Natriumchlorid), NaCl, einwirken. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Kolben 6 Theile Salz und lässt durch die Trichterröhre allmälig

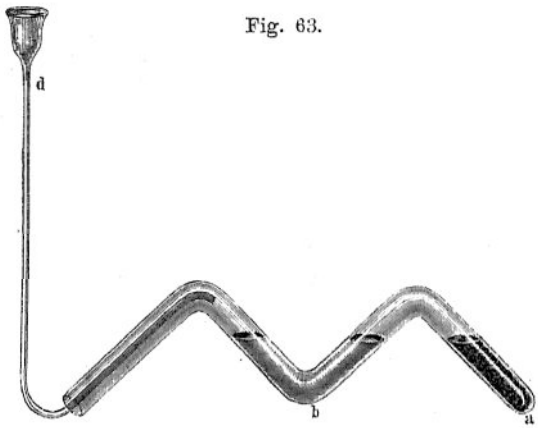
11 Theile gewöhnlicher, starker Schwefelsäure zufliessen. So wie sie alle zugegeben ist und die Entwickelung des Gases schwächer wird, erhitzt man den Kolben gelinde, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt (Fig. 62, a. v. S.).

Der Vorgang, welcher bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz stattfindet, wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Es bildet sich saures Natriumsulfat, auch dann, wenn man einen Ueberschuss von Salz anwendet; beide Körper wirken aber, wenn man

Fig. 63.



sie stark erhitzt, unter Bildung von Salzsäure und normalem Natriumsulfat auf einander ein:

$$NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4.$$

(89) Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches durch Kälte oder Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Davy und Faraday[1]) benutzten dazu den Apparat, den Fig. 63 zeigt. In die dreimal gebogene Röhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, brachten sie in *a* einige Stückchen Salmiak (Ammoniumchlorid), NH_4Cl, und dann in die zweite Biegung *b* vermittelst der gebogenen Trichterröhre *d* etwas concentrirte Schwefelsäure. Das offene Ende der Röhre wurde dann zugeschmolzen und die Röhre dann so geneigt, dass die Säure auf das Salz floss. Der frei werdende Chlorwasserstoff verdichtet sich so durch seinen eigenen Druck und, wenn man die Flüssigkeit gelinde erhitzt, destillirt der Chlorwasserstoff in den leeren Schenkel der Röhre. Die Spannkraft des Chlorwasserstoffes ist bei -16^0 gleich 20, bei -4^0 gleich 25 und bei $+10^0$ gleich 40 Atmosphären. Die flüssige Verbindung hat ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,27.

[1]) Phil. Trans. 1823, S. 164.

Gore hat die chemischen Eigenschaften dieses Körpers näher untersucht. Er fand, dass der flüssige Chlorwasserstoff im Allgemeinen ein schwaches Lösungsmittel ist und die Metalle, mit Ausnahme des Aluminiums, nicht angreift[1]). Er erstarrt bei — 115,7° zu einer krystallinischen Masse, welche bei — 112,5° wieder schmilzt (Olszewski).

Chlorwasserstoffgas hat nach den genauen Bestimmungen von Biot und Gay-Lussac das specifische Gewicht 1,278; es raucht an der Luft, indem es den Wasserdampf anzieht und so zu wässeriger Salzsäure condensirt wird; es wird augenblicklich von Wasser und Eis gelöst und besitzt eine stark saure Reaction und einen erstickenden, zum Husten reizenden Geruch. Eine brennende Kerze erlischt darin, und leitet man es an den äusseren Mantel einer farblosen Gasflamme, so nimmt dieselbe eine grünblaue Farbe an.

Fig. 64.

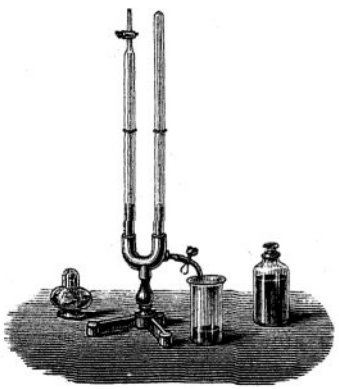
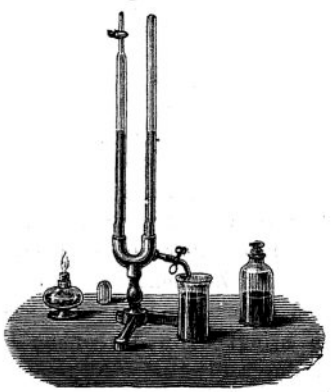


Fig. 65.



(90) Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs kann in verschiedener Weise ermittelt werden.

Natrium zerlegt das Gas unter Bildung von Natriumchlorid und freiem Wasserstoff; brennendes Natrium, in das Gas gebracht, fährt daher fort, zu brennen. Bei dieser Zersetzung hinterbleibt genau ein halber Raumtheil Wasserstoff, was man durch den folgenden Versuch leicht beweisen kann. Man füllt die beiden Schenkel der U-Röhre, Fig. 64 und 65, vollständig mit Quecksilber an und lässt dasselbe dann aus dem offenen Schenkel ablaufen, indem man den Quetschhahn öffnet, mit dem die kleine Ansatzröhre von Kautschuk verschlossen ist; dann bringt man eine Gasleitungsröhre, an die unten ein kleines Kautschukröhrchen befestigt ist, und die andererseits mit einem Apparate in Verbindung steht, in welchem sich reiner Chlorwasserstoff entwickelt, in den offenen Schenkel und taucht das untere Ende unter das Quecksilber, so dass das Gas in dem geschlossenen Schenkel aufsteigt,

[1]) Proc. Roy. Soc. **14**, 204.

während das verdrängte Quecksilber unten abläuft. Wenn man eine hinlängliche Menge des Gases gesammelt hat, schliesst man den Quetschhahn und giesst wieder so viel Quecksilber in den Apparat, dass es in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Sodann füllt man die offene Röhre mit flüssigem Quecksilberamalgam und schliesst die Mündung mit einem Stöpsel. Durch Neigen des Apparates bewirkt man, dass das Gas in diesen Schenkel übertritt, und schüttelt den Apparat gelinde, um die Zersetzung zu vollenden. Sodann führt man das zurückgebliebene Gas wieder in den anderen Schenkel über, bringt das Quecksilber in beiden wieder ins Niveau und findet nun, dass genau die Hälfte des ursprünglichen Gases zurückgeblieben ist. Dasselbe ist reiner Wasserstoff, wovon man sich überzeugt, indem man den offenen Schenkel mit Quecksilber füllt, den Glashahn, welcher sich am Ende des anderen Schenkels befindet, öffnet und das ausströmende Gas anzündet.

(91) Um die Menge des Chlors, welche bei diesem Versuche verschwindet, zu bestimmen, nimmt man zwei Glasröhren, jede von etwa 50 cm Länge und einem Durchmesser von 1,5 cm, deren Enden zu feinen Spitzen ausgezogen sind, und füllt sie mit durch Elektrolyse dargestelltem Gasgemische. Man schmilzt die Enden dann ab, wie bei den Chlorknallgaskugeln und bewahrt die Röhren im Dunkeln auf. Wird nun die Spitze einer dieser Röhren in einem verdunkelten Zimmer unter Quecksilber abgebrochen, so steigt das Quecksilber nicht in die Röhre, ein Zeichen, dass die darin enthaltenen Gase noch unter demselben Drucke sind, unter welchem sie in die Röhren gefüllt wurden. Man bringt dann das offene Ende in eine Lösung von Kaliumjodid und durch Schütteln verursacht man, dass die Flüssigkeit durch die feine Oeffnung eintritt. Sobald dieselbe in Berührung mit dem Gasgemische kommt, färbt sie sich dunkelbraun, indem das Chlor sich mit dem Kalium verbindet, und freies Jod sich ausscheidet, und in sehr kurzer Zeit füllt die eintretende Flüssigkeit genau die Hälfte der Röhre an, womit bewiesen ist, dass ein halber Raumtheil des Gases aus Chlor besteht, während der vorhergehende Versuch uns gelehrt hat, dass die andere Hälfte Wasserstoff ist. Ein Raumtheil Chlor und ein Raumtheil Wasserstoff vereinigen sich demnach zu zwei Raumtheilen Chlorwasserstoffgas.

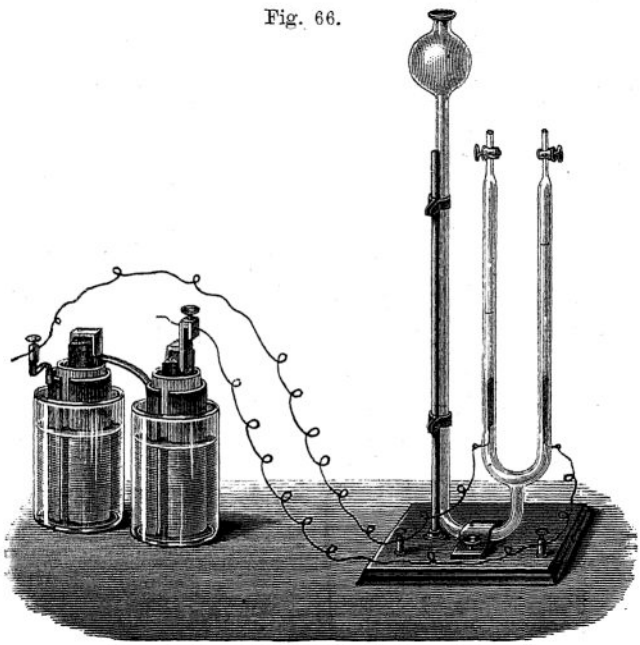
Um noch eine weitere Bestätigung dafür zu haben, nimmt man die zweite Röhre und bringt sie erst in ein schwach erleuchtetes Zimmer und dann setzt man sie dem vollen Tageslichte aus. Chlor und Wasserstoff verbinden sich so allmälig und die grüne Farbe des Chlors verschwindet. Man bringt dann das eine Ende der Röhre in ein Becherglas, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist, auf welches man eine Schicht Wasser giesst und bricht dann die Spitze unter dem Quecksilber ab. Das Quecksilber tritt nicht in die Röhre ein, aber erhebt man dieselbe nun, dass das offene Ende in das Wasser kommt, so dringt

dasselbe, indem es die gebildete Salzsäure löst, so rasch ein, dass in einigen Augenblicken die ganze Röhre mit Wasser gefüllt ist.

Um festzustellen, dass die zwei Elemente genau in dem angegebenen Raumverhältniss in dem Gasgemische enthalten sind, ist eine quantitative Bestimmung des Chlors nothwendig; zwei Versuche gaben die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
Chlor	50 Vol.	49,85	50,02
Wasserstoff	50 „	50,15	49,98
	100 Vol.	100,00	100,00

Fig. 66.



Das Volumgewicht des Chlorwasserstoffgases berechnet sich daher wie folgt:

Ein halber Raumtheil Chlor	17,685
„ „ „ Wasserstoff . .	0,500
Ein Raumtheil Chlorwasserstoff . . .	18,185

Die Bildung von Chlorwasserstoff erfolgt demnach durch Vereinigung von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff ohne Condensation:

$$\underbrace{Cl_2 + H_2}_{\text{1 Vol. 1 Vol.}\ =\ \text{4 Mol.}} = \underbrace{2\,HCl}_{\text{2 Vol.}\ =\ \text{4 Mol.}}$$

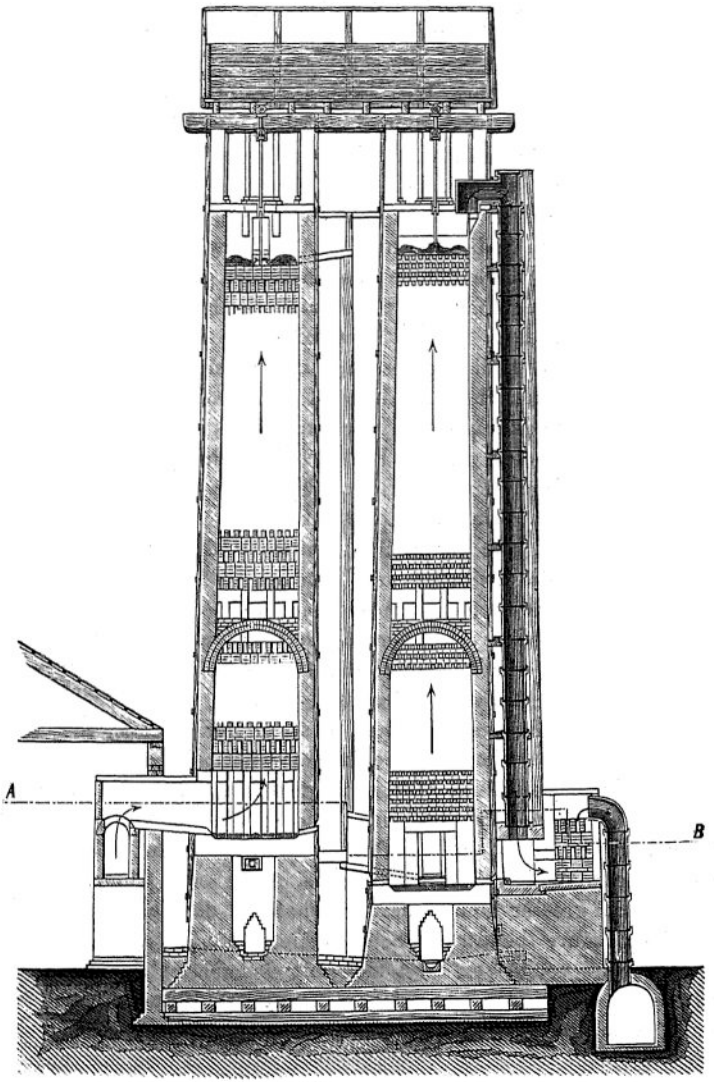
Einfacher, als wie oben beschrieben, lässt sich die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffes durch elektrolytische Zersetzung desselben zeigen. Man benutzt hierzu den in Fig. 66 (a. v. S.) abgebildeten Apparat.

Das graduirte U förmige, mit Glashähnen verschliessbare Rohr, an welchem ein Steigrohr angeschmolzen ist, enthält in jedem Schenkel eine Kohlen-Elektrode (Platin wird von Chlorgas angegriffen), welche nach aussen Contact haben und mit Platindrähten in Verbindung stehen. Der Apparat wird entweder mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder zweckmässiger mit concentrirter Chlornatriumlösung, welche etwa ein Zehntel Volum Chlorwasserstoffsäure enthält, gefüllt, da reine Chlorwasserstoffsäure zunächst sämmtliches am positiven Pole auftretende Chlor absorbiren wird. Die Zersetzung der Säure wird entweder mit einer aus sechs bis acht Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie oder durch starken Accumulatorenstrom bewirkt. Nach dem Verbinden der Pole tritt in dem einen mit dem negativen Pole der Stromquelle verbundenen Rohre Wasserstoff, und in dem anderen Chlor auf. Eine Zeit lang erhält man mehr Wasserstoff, als Chlor, da die zu zersetzende Flüssigkeit stets Mengen des letzteren Gases absorbirt und um so mehr, als nach Schluss der Hähne das Chlor durch eine relativ hohe Flüssigkeitssäule bei wachsendem Druck aufsteigen muss. Letzteres ist der Grund, dass immer etwas mehr Wasserstoff als Chlor erhalten wird.

Fig. 67.

Lothar Meyer [1]) hat diese Fehlerquelle durch Abänderung des in Fig. 66 abgebildeten, von A. W. Hofmann herrührenden Apparates, beseitigt.

Fig. 68.



(92) Chlorwasserstoff löst sich sehr reichlich in Wasser; um die Absorption des Gases in Wasser als Vorlesungsversuch zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 67. Der obere Ballon wird mit trockenem

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 850.

Salzsäuregas gefüllt, und der untere enthält Wasser, welches durch Lackmus blau gefärbt ist. Die beiden Ballons sind durch eine lange Glasröhre mit einander verbunden, welche in der Mitte durchschnitten ist, und die zwei Enden mit einem Gummischlauche an einander befestigt. Dieser Schlauch wird, ehe man den Versuch anstellt, durch eine Schraubenklemme verschlossen. Entfernt man diese und bläst durch die seitliche Röhre Luft ein, so treibt diese etwas Wasser in den oberen Ballon, und in den durch Absorption des Gases entstandenen luftverdünnten Raum dringt nun das Wasser in Form einer Fontaine ein und färbt sich dabei roth.

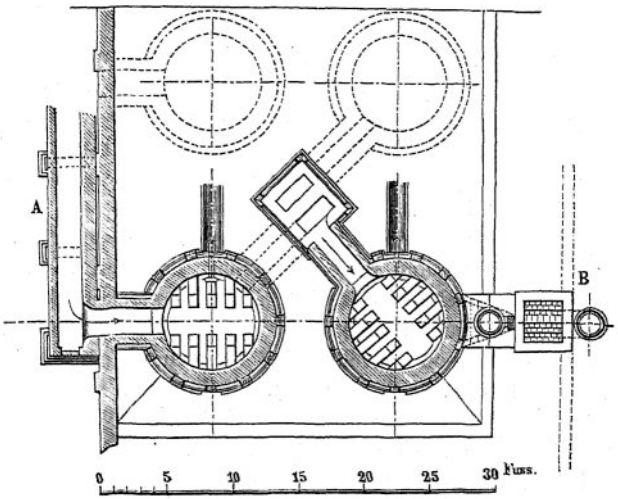
(93) Die Salzsäure wird in grossen Massen als Nebenproduct bei der Darstellung von Soda erhalten. 500 kg gewöhnliches Salz werden in eine halbkugelförmige Pfanne aus Gusseisen gebracht, welche einen Durchmesser von ungefähr 2,75 m hat und durch Feuer erhitzt werden kann. Man lässt dann 500 kg Schwefelsäure, welche das specifische Gewicht 1,7 hat, allmälig zufliessen, und das sich entwickelnde Salzsäuregas durch einen thurmähnlichen Condensationsapparat streichen, welcher entweder aus mit Theer getränkten Backsteinen oder aus Sandsteinplatten aufgebaut, und im Innern mit mehreren durchbrochenen Gewölben von Ziegelsteinen versehen ist, über welche aus der oben befindlichen Cisterne ein Strom kaltes Wasser rieselt, Fig. 68. Das Gas tritt links ein, wie der Pfeil andeutet, und das nicht absorbirte Gas geht durch die zwischen den Thürmen befindliche Röhre in das untere Ende des zweiten Thurmes, steigt in demselben auf und die gewöhnlich noch etwas salzsäurehaltige Luft wird dann durch den seitlichen Canal in einen hohen Schornstein geführt, welcher den Zug durch den ganzen Apparat unterhält. Fig. 69 zeigt die Thürme im Grundriss; es ist daraus zu sehen, dass in der Fabrik, aus der die Zeichnung stammt, vier Thürme in Gebrauch sind; die schraffirten sind die beiden, welche im Aufriss dargestellt sind.

(94) Die starke Salzsäure, die unten abfliesst, ist durch organische Körper und Eisenoxyd gelb gefärbt, und ausserdem enthält sie gewöhnlich Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Arsen oder Chlor. Arsen ist manchmal in grosser Menge darin enthalten, da die zur Darstellung der Schwefelsäure benutzten Schwefelkiese häufig arsenhaltig sind. Die Gegenwart von Arsen lässt sich mit dem Marsh'schen Apparate nachweisen, oder indem man eine Lösung von Zinndichlorid, $SnCl_2$, zusetzt, welches in Gegenwart von Oxyden des Arsens einen braunen Niederschlag von unreinem Arsen bewirkt. Chlorhaltige Salzsäure giebt mit einer Lösung von reinem Kaliumjodid in dünnem Stärkekleister eine blaue Färbung, und die Gegenwart von schwefliger Säure entdeckt man, indem man zu der verdünnten Säure etwas Zink setzt und in das entweichende Wasserstoffgas ein Stück Fliesspapier hält, das mit einer Lösung von Bleizucker getränkt ist; falls schweflige Säure vorhanden ist, färbt sich das Papier schwarz, da Schwefelwasserstoff

entsteht. Schwefelsäure findet man, indem man der verdünnten Säure eine Lösung von Baryumchlorid zusetzt, welches mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag giebt.

Diese Verunreinigungen lassen sich zwar entfernen, aber die Reinigung ist umständlich und es ist daher viel einfacher, sich die Säure aus reinen Materialien zu bereiten, wozu man den oben erwähnten Apparat, Fig. 62 (a. S. 195) benutzt. Das Gas wird, wie dort angegeben ist (§. 87), aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt, in der kleinen Waschflasche mit Wasser gewaschen, um mitgerissene Salztheilchen

Fig. 69.



und Schwefelsäure zurückzuhalten, und dann in destillirtes Wasser geleitet, wobei gut abzukühlen ist, da sich bei der Absorption viel Wärme entwickelt.

(95) Die reine concentrirte Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht und bei einer unter -40^0 liegenden Temperatur zu einer butterähnlichen Masse erstarrt, indem sich ein Hydrat bildet (s. S. 206). Bei 0^0 lösen sich 503 Raumtheile Chlorwasserstoffgas in einem Raumtheile Wasser. Die Gewichtsmengen des Gases, welche sich unter einem Drucke von 760 mm in einem Gramm Wasser bei verschiedener Temperatur lösen, sind in folgender Tabelle angegeben [1]):

[1]) Roscoe und Dittmar, Ann. Chem. Pharm. 112, 337.

Temperatur	H Cl	Temperatur	H Cl
0	0,825	32	0,665
4	0,804	36	0,649
8	0,783	40	0,633
12	0,762	44	0,618
16	0,742	48	0,603
20	0,721	52	0,589
24	0,700	56	0,575
28	0,682	60	0,561

Die Mengen des Gases, welche sich bei constanter Temperatur und wechselndem Druck in Wasser lösen, entsprechen nicht dem Gesetze von Dalton und Henry. So löst unter dem Drucke von 1 m Quecksilber 1 g Wasser 0,856 g Gas und sollte folglich nach dem obigen Gesetze unter einem Drucke von 0,1 m nur 0,0856 g absorbiren, während es aber 0,657 g aufnimmt.

Wenn man eine concentrirte Lösung des Gases erhitzt, so giebt sie Chlorwasserstoff ab und wird schwächer, dagegen giebt eine verdünnte Säure beim Kochen Wasser ab und wird stärker, und in beiden Fällen erhält man zuletzt eine ohne Zersetzung siedende wässerige Säure, welche unter dem gewöhnlichen Luftdrucke constant bei 110° siedet und 20,24 Proc. H Cl enthält [1]). Führt man diese Destillation unter erhöhtem oder vermindertem Drucke aus, so erhält man ebenfalls schliesslich constant siedende Säuren, deren Gehalt an Chlorwasserstoff vom Drucke abhängt, wie folgende Tabelle zeigt. Reihe I. giebt den Quecksilberdruck in Metern, unter welchem destillirt wurde, und Reihe II. den Procentgehalt der rückständigen Säure:

I.	II.	I.	II.	I.	II.
0,05	23,2	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,76	20,24	1,6	18,9	2,5	18,0

Wenn die Destillation unter einem Drucke von 0,1 m vor sich geht, erhält man also eine Säure, die 23,2 Proc. H Cl enthält, während,

[1]) Roscoe und Dittmar, Ann. Chem. Pharm. 112, 337.

wenn der Druck auf 2,5 m erhöht wird, der Gehalt an Chlorwasserstoff auf 18 Proc. sinkt. Dieses zeigt, dass bei der Destillation von wässeriger Salzsäure keine bestimmten Hydrate oder Verbindungen von Chlorwasserstoff und Wasser gebildet werden, obgleich merkwürdiger Weise die Zusammensetzung der unter gewöhnlichem Luftdrucke erhaltenen Säure genau der Formel $HCl + 8 H_2O$ entspricht.

Leitet man trockene Luft durch die wässerige Säure, so wird ein Theil verflüchtigt und es bleibt ein Rückstand von constanter Zusammensetzung, welcher natürlich ebenfalls von der Temperatur abhängt. Die folgende Tabelle giebt eine Reihe so erhaltener Versuchszahlen:

Temperatur	H Cl	Temperatur	H Cl
0°	25,0 Proc.	60°	23,0 Proc.
10	24,7	70	22,6
20	24,4	80	22,0
30	24,1	90	21,4
40	23,8	100	20,7
50	23,4		

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass eine Säure, welche unverändert unter einem gegebenen Drucke und daher bei constanter Temperatur siedet, genau die Zusammensetzung einer Säure hat, welche bei der Durchleitung von Luft bei derselben Temperatur erhalten wird. So siedet eine Säure, welche 22,8 Proc. enthält, unter einem Drucke von 0,1 m bei 61° bis 62°, während, wenn man Luft bei 62° durchleitet, man eine Säure erhält, welche 22,9 Proc. HCl enthält.

(96) Kolb[1]) giebt folgende Tabelle, welche die direct gefundenen specifischen Gewichte der Salzsäure von verschiedener Stärke giebt:

100 Theile Säure enthalten H Cl	Specifisches Gewicht		100 Theile Säure enthalten H Cl	Specifisches Gewicht	
	bei 0°	bei 15°		bei 0°	bei 15°
2,22	1,0116	1,0103	29,72	1,1569	1,1504
3,80	1,0202	1,0189	31,50	1,1666	1,1588
6,26	1,0335	1,0310	34,24	1,1806	1,1730
11,02	1,0581	1,0557	36,63	1,1931	1,1844
15,20	1,0802	1,0752	38,67	1,2026	1,1938
18,67	1,0988	1,0942	40,51	1,2110	1,2021
20,91	1,1101	1,1048	41,72	1,2165	1,2074
23,72	1,1258	1,1196	43,09	1,2216	1,2124
25,96	1,1370	1,1308			

[1]) Compt. rend. 74, 737.

Hieraus lässt sich leicht der Gehalt einer Säure, deren specifisches Gewicht zwischen 1 und 1,2124 bei 15° liegt, berechnen. Als praktische Regel kann man sich merken, dass man den Procentgehalt einer Salzsäure, deren specifisches Gewicht man bei der mittleren Temperatur oder ungefähr bei 15° bestimmt hat, annähernd findet, wenn man die Decimalstellen mit 51 theilt.

Chlorwasserstoffhydrat, $HCl + 2H_2O$. Leitet man Chlorwasserstoff in concentrirte Salzsäure, welche auf — 22° abgekühlt ist, so wird dasselbe absorbirt, bis auf einmal die Temperatur auf — 18° steigt, und obige Verbindung sich in Krystallen ausscheidet. Nimmt man sie aus der Kältemischung heraus, so schmelzen sie, wobei die Temperatur constant bei — 18° bleibt; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich in Chlorwasserstoffgas und wässerige Säure[1]).

Die Salzsäure findet mannigfache Verwendung in Künsten und Gewerben, namentlich in der Farbenindustrie und zur Darstellung von Chlor und Metallchloriden; auch im Laboratorium wird sie häufig benutzt.

(97) Chloride. Die Verbindungen des Chlors mit Metallen entstehen entweder durch directe Vereinigung von Chlor mit einem Metall, oder indem man den Wasserstoff in der Chlorwasserstoffsäure durch ein Metall ersetzt. Einige Metalle verbinden sich sehr leicht mit Chlor unter Entwickelung von Wärme und oft unter Feuererscheinung, andere gehen nicht so leicht Vereinigung ein. Die meisten einfachen Metallchloride sind in Wasser löslich; unlöslich sind Silberchlorid, AgCl, Mercurochlorid (Calomel), Hg_2Cl_2, und Cuprochlorid (Kupferchlorür), Cu_2Cl_2, während Bleichlorid und Thalliumchlorid sehr schwer löslich sind. Einige Metalle gehen mit Chlor mehr als eine Verbindung ein, wie:

Cuprochlorid	Cu_2Cl_2	Cuprichlorid	$CuCl_2$
Mercurochlorid . . .	Hg_2Cl_2	Mercurichlorid	$HgCl_2$
Zinndichlorid . . .	$SnCl_2$	Zinntetrachlorid . . .	$SnCl_4$
Platindichlorid . . .	$PtCl_2$	Platintetrachlorid . . .	$PtCl_4$
Bleidichlorid . . .	$PbCl_2$	Bleitetrachlorid . . .	$PbCl_4$
Ferrochlorid . . .	Fe_2Cl_4	Ferrichlorid	Fe_2Cl_6.

Zur Darstellung der verschiedenen Chloride bedient man sich im Allgemeinen der folgenden Methoden:

a. Man erhitzt das Metall in einem Strome von trockenem Chlorgas, wenn das Chlorid wasserfrei sein soll.
b. Man erhitzt das Oxyd des Metalles in Chlor, wobei Sauerstoff durch das Chlor ersetzt wird.
c. Man löst das Metall in Salzsäure auf.
d. Man löst das Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat in Salzsäure.

[1]) Pierre und Puchot, Compt. rend. 82, 45.

e. Die unlöslichen Chloride erhält man als Niederschläge, wenn man Salzsäure oder ein lösliches Chlorid zu der Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles zufügt.

Chlor vereinigt sich auch mit Nichtmetallen und mit gewissen Atomgruppen, welche zusammengesetzte Radicale genannt werden. Zu solchen Verbindungen gehören die folgenden:

Schwefeldichlorid	SCl_2
Phosphortrichlorid	PCl_3
Siliciumtetrachlorid	$SiCl_4$
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4
Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2
Phosphorylchlorid	$POCl_3$
Aethylchlorid	C_2H_5Cl
Aethanchlorid	$C_2H_4Cl_2$
Acetylchlorid	C_2H_3OCl
Cyanchlorid	$CNCl$.

Brom.

Br = 79,75. Volumgewicht = 79,75.

(98) Das Brom, welches nicht im freien Zustande in der Natur vorkommt, wurde 1826 von Balard entdeckt, welcher es in den Mutterlaugen, welche bei der Bereitung von Seesalz zurückbleiben, auffand [1]). Seinen Namen leitete er von βρῶμος, Gestank, ab.

Das Brom kommt im Meerwasser und den darin lebenden Pflanzen und Thieren vor und ist darin an Natrium, Calcium und namentlich Magnesium gebunden. Dieselben Bromide kommen in sehr vielen Salzquellen und Salinen vor, wie in Cheshire, Bourbonne, Kreuznach, Kissingen, Stassfurt, Schönebeck, Artern, Neusalzwerke u. s. w. Reiche Bromquellen sind auch in den Vereinigten Staaten entdeckt worden, wie an verschiedenen Orten in Ohio und in Sligo, Natrona u. s. w. Silberbromid findet sich als Mineral in Mexico, Chili und der Bretagne.

Um Brom in einem Soolwasser nachzuweisen oder in kleinen Mengen daraus darzustellen, engt man dasselbe durch Abdampfen ein, lässt die grössere Menge der Salze auskrystallisiren und leitet in die Mutterlauge Chlor ein. Wenn Brom vorhanden ist, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an; man fährt dann mit dem Zuleiten von Chlor fort, so lange man ein Zunehmen der gelben Farbe beobachtet. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, ist einfach der, dass das Brom frei gemacht wird, indem das Chlor sich mit dem Metall verbindet. So geben Magnesiumbromid und Chlor freies Brom und Magnesiumchlorid:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2.$$

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] 32, 337.

Ein Ueberschuss von Chlor muss dabei vermieden werden, da dasselbe sich mit dem Brom vereinigen würde (siehe §. 67). Die gelbe Lösung wird dann mit Chloroform gut umgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, bis sie sich in zwei Schichten getrennt hat. Die untere braune Schicht ist eine Lösung von Brom in Chloroform, welches dasselbe der wässerigen Flüssigkeit entzogen hat, dieselbe wird vom Wasser getrennt und mit Kalilauge geschüttelt; das Chloroform wird nun wieder farblos, indem das Natron das Brom aufnimmt unter Bildung von Natriumbromid, NaBr, und Natriumbromat, $NaBrO_3$:

$$3\,Br_2 + 6\,KOH = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Man concentrirt dann die Flüssigkeit durch Eindampfen, setzt Schwefelsäure und Braunstein zu und destillirt; wenn Brom vorhanden ist, entwickelt sich ein braunrother Dampf, welcher in einer gut gekühlten Vorlage sich zu dunkeln Tropfen verdichtet. Der Vorgang ist ganz ähnlich dem, der bei der Darstellung von Chlor stattfindet:

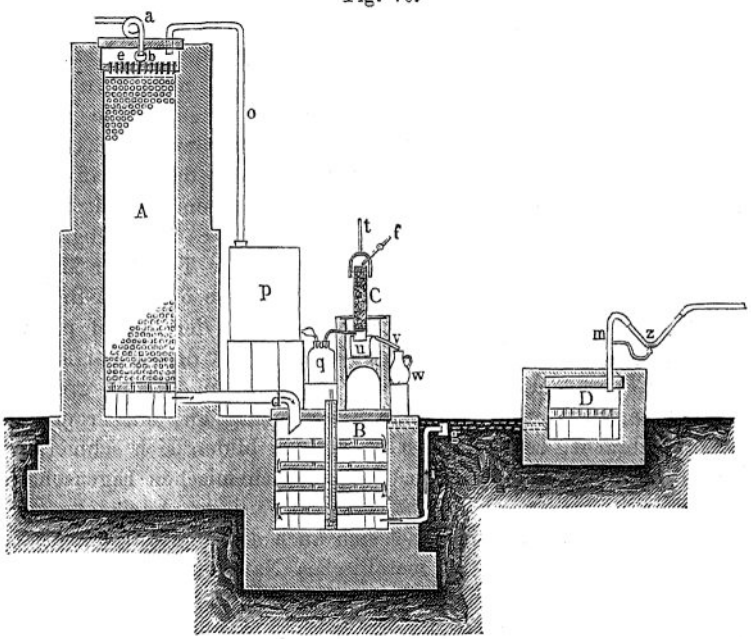
$$2\,KBr + 3\,H_2SO_4 + MnO_2 = Br_2 + 2\,KHSO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

In Deutschland wird das meiste Brom in Stassfurt fabricirt. Die Mutterlaugen des Abraumsalzes werden bis auf 40° B. eingedampft und erkalten gelassen, wobei Magnesiumchlorid auskrystallisirt. Die Flüssigkeit, welche jetzt 0,3 bis 0,4 Proc. Brom als Magnesiumbromid enthält, wird mit Schwefelsäure und Braunstein in grossen, würfelförmigen Steingefässen, welche aus einem Stücke bestehen und mit schweren Steinplatten verschlossen sind, durch Dampf erhitzt, das Brom in abgekühlten Thonröhren verdichtet und in Woulff'schen Flaschen gesammelt. Da die Mutterlaugen auch Chloride enthalten, so bildet sich immer etwas flüchtiges Chlorbrom, welches man dadurch vom Brom trennt, dass man die Vorlagen nur so weit abkühlt, dass sich vorzugsweise nur Brom verdichtet, während das Chlorbrom dampfförmig bleibt und in ein Gefäss geleitet wird, das Eisenfeile oder Aetznatron enthält. Um die letzten Mengen, sowie flüchtige organische Bromverbindungen (Bromoform) zu entfernen, wird das Rohproduct aus Glasretorten destillirt und das zuerst Uebergehende für sich aufgefangen. Vollständig lässt sich indessen das Chlor nicht so entfernen, dies geschieht aber, wenn man über Bromkalium destillirt.

Ein neuerer Apparat zur Darstellung des Broms ist in Fig. 70 abgebildet, welcher derartig eingerichtet ist, dass der Process continuirlich verläuft. Die bromhaltige Mutterlauge tritt durch die hydraulisch abgeschlossene Röhre *a* ein und wird mittelst der Sandsteinscheibe *b* und der durchbohrten Platte *c* gleichmässig über die ganze Fläche des Thurmes *A* vertheilt. Um dem Chlorgase eine grosse Berührungsfläche mit der Lauge zu bieten, ist der Thurm mit Kugeln angefüllt. Die zersetzte Lauge fliesst durch die Röhre *d* ab, welche genügend weit ist, um den Durchgang des Chlorgases aus dem Generator *D* zum Thurme zu gestatten. Zur Ent-

fernung der letzten Mengen von Brom und Chlor lässt man die abgenutzte Lauge in das Gefäss *B* ab, welches bis zur Mündung der Röhre *d* gefüllt bleibt. Von *B* fliesst die Lauge in der Pfeilrichtung ab und wird hierbei der Wirkung eines Dampfstromes von hohem Druck ausgesetzt, welcher durch die Röhre *g* eintritt. Chlor und Brom werden hierdurch entfernt und gelangen mit dem aus dem Generator zum Thurm gehenden Chlorgas in denselben, während die Lauge in der Pfeilrichtung *i* abfliesst. Der Bromdampf geht, mit Chlor gemengt, von der Höhe des Thurmes durch die Röhre *o* und gelangt

Fig. 70.



nach dem Condensationstopf *p*, in welchem der grösste Theil des Broms condensirt wird; die letzten Spuren von Brom und Chlor werden in dem Gefässe *C* entfernt, welches Eisenhammerschlag enthält, welcher feucht gehalten wird. Das erhaltene Brom wird durch nochmalige Destillation gereinigt und die kleinen Mengen von Chlor, welche dasselbe verunreinigen, durch Hinzufügen von Kalium- oder Ferrobromid beseitigt.

Viele Salzquellen enthalten neben Brom auch Jod, welches man, wenn Brom aus dem Wasser dargestellt werden soll, erst als Jodkupfer, Cu_2J_2, ausfällt.

In Stassfurt wurden, dem amtlichen Berichte der Wiener Weltausstellung zu Folge, im Jahre 1873 20 000 kg Brom dargestellt, und

in Frankreich und England ziemlich dieselbe Menge, während die amerikanischen Fabriken im Jahre 1870 62500 kg lieferten, welches grösstentheils nach Europa in der Form von Kaliumbromid ging, da die Schiffe flüssiges Brom nicht an Bord nehmen.

Chemisch reines Brom erhält man durch Auflösen von Brom in Barytwasser und Glühen des Verdampfungsrückstandes, welchen man dann mit Alkohol auszieht, in welchem sich Baryumbromid, aber nicht das Chlorid löst. Man destillirt dann den Alkohol ab und scheidet aus dem Rückstande wieder das Brom ab.

(99) Das Brom ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, deren Farbe so intensiv ist, dass selbst dünne Schichten undurchsichtig erscheinen. Es ist neben Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element; es erstarrt bei -21^0 (Quincke); nach Baumhauer bei $-24{,}5^0$ zu einer krystallinischen, rothbraunen Masse[1]), siedet bei 63^0 (Stas) und hat bei 0^0 das specifische Gewicht 3,1872; es bildet einen gelbrothen Dampf, welcher bei 100^0 das specifische Gewicht 5,54 hat[2]). Dasselbe bleibt beim Erhitzen constant bis zu einer sehr hohen Temperatur, wo es abnimmt, so dass es bei Gelbgluth 4,4 ist[3]), woraus hervorzugehen scheint, dass sich ein Theil der Molekeln in freie Atome gespalten haben. Erhitzt man eine halb mit Brom gefüllte Röhre über den kritischen Punkt, so wird der Dampf plötzlich dunkel und ganz undurchsichtig. Das Brom riecht dem Chlor ähnlich; an der Luft verflüchtigt es sich sehr rasch; sein Dampf greift die Schleimhäute, namentlich aber die Augen heftig an; ein Tropfen auf die Haut gebracht, zerstört dieselbe und es bilden sich schmerzliche Wunden, die nur langsam heilen. In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es dem Chlor; es bleicht daher organische Farbstoffe, doch schwächer als Chlor, und verbindet sich auch direct mit Metallen, doch weniger heftig. So greift es metallisches Natrium bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht an, und selbst bei 200^0 übt es nur eine schwache Einwirkung aus; dagegen verbindet es sich so begierig mit Kalium, dass, wenn man dasselbe auf Brom wirft, sofortige Entzündung stattfindet, oft unter heftiger Explosion[4]). Stärkemehl wird von Brom orangeroth gefärbt.

(100) Brom und Wasser. Wie Chlor, so bildet auch das Brom mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat, wenn man diese beiden Körper auf 0^0 abkühlt. Es hat die Zusammensetzung $Br + 5H_2O$, und zerfällt bei 15^0 in seine Bestandtheile. Löwig analysirte es mit den folgenden Resultaten:

---

[1]) Baumhauer, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 927. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 217. — [3]) Crafts, Compt. rend. **90**, 183; Meyer und Züblin, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 405. — [4]) Merz und Weith, ebend. **6**, 1518.

	Gefunden:	Berechnet:
Brom . . .	45,5	47,0
Wasser . . .	54,5	53,0
	100,0.	

Die wässerige Lösung des Broms, die eine braune Farbe hat, wird Bromwasser genannt. Wie beim Chlor, so nimmt auch beim Brom die Löslichkeit mit der Temperatur ab, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

100 Gewichtstheile enthalten an Brom:

Temperatur	Procent	Temperatur	Procent
5°	3,600	20°	3,208
10	3,327	25	3,167
15	3,226	30	3,126

Das Bromwasser giebt leicht Brom an die Luft ab, bleicht organische Farbstoffe und lässt sich im Dunkeln ohne Zersetzung aufbewahren; dem Lichte ausgesetzt, wird es nach und nach farblos unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Bromwasserstoff:

$$Br_2 + H_2O = 2\,HBr + O.$$

Das Atomgewicht des Broms wurde von Marignac und Stas bestimmt. Letzterer fand als Mittel aller Versuche 79,75, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffes 15,96 ist.

Brom und Wasserstoff.

Bromwasserstoff, Bromwasserstoffsäure, Wasserstoffbromid.

$BrH = 80{,}75$. Volumgewicht $= 40{,}375$.

(**101**) Brom und Wasserstoff bilden, wie das Chlor, nur eine Verbindung, aber dieselbe entsteht nicht, wenn ein Gemisch beider Elemente dem Lichte ausgesetzt wird. Leitet man aber Wasserstoff und Bromdampf durch eine rothglühende Röhre, welche fein zertheiltes Platin enthält, so verbinden sich gleiche Raumtheile der beiden Gase zu Bromwasserstoff. Als Vorlesungsversuch lässt sich die Vereinigung der zwei Elemente am einfachsten zeigen, indem man über Brom geleiteten Wasserstoff entzündet, wobei reichliche Nebel von Bromwasserstoff entstehen.

Bromwasserstoff kann nicht, wie Chlorwasserstoff, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Metallbromid dargestellt werden, da Schwefelsäure und Bromwasserstoff leicht auf einander einwirken unter Bildung von Schwefeldioxyd und freiem Brom,

[1]) Dancer, Ann. Chem. Pharm. **125**, 237.

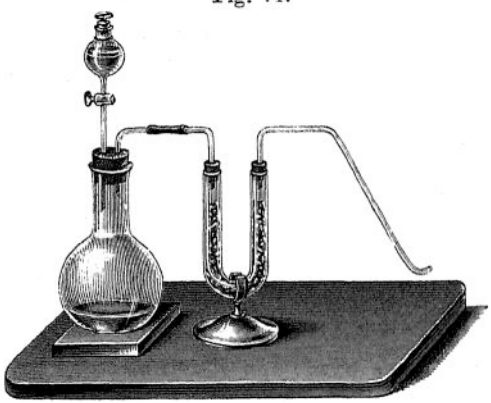
dagegen lässt es sich aber erhalten, wenn man statt der Schwefelsäure Phosphorsäure anwendet.

Eine viel bessere Methode ist, Brom auf Phosphor und Wasser einwirken zu lassen, wobei Bromwasserstoff und Phosphorsäure entstehen:

$$5\,Br + P + 4\,H_2O = 5\,BrH + H_3PO_4.$$

In ein mit einem kleinen Kugeltrichter versehenes Kölbchen, Fig. 71, bringt man ein Theil amorphen Phosphor und zwei Theile Wasser und lässt zehn Theile Brom zutropfen. Jeder Tropfen veranlasst im Anfang eine mit Lichterscheinung begleitete kleine Verpuffung. Sobald eine gewisse Menge von Bromwasserstoff gebildet ist, löst sich das Brom ruhig auf und Bromwasserstoff entweicht, welchen man, um Bromdämpfe zu entfernen, durch eine mit feuchten Glasscherben und gewöhnlichem Phosphor gefüllte U-Röhre leitet und dann über Quecksilber auffängt. Wenn alles Brom eingebracht ist und die Gasentwickelung nachlässt, befördert man sie durch gelindes Erwärmen. Derselbe Apparat dient zur Darstellung der concentrirten wässerigen Säure; man ersetzt dann die Gasleitungsröhre durch eine kürzere Röhre, welche durch einen Kork in den Tubulus einer kleinen Retorte eingepasst ist, Fig. 72. Der Hals der Retorte steht senkrecht nach unten und die Mündung taucht unter das Absorptionswasser. Die Retorte dient als Sicherheitsröhre; wenn nämlich die Gasentwickelung schwächer wird, so wird das Wasser, da es das Gas so begierig aufnimmt, zurückgesaugt und würde bei Anwendung einer engen Glasröhre in die Entwickelungsflasche getrieben werden; so kann es aber, wenn die Raumverhältnisse des Apparates richtig gewählt sind, nur in den Bauch der Retorte gelangen, wo es, mit dem Gase in Berührung, ebenfalls damit gesättigt wird.

Fig. 71.



Wässerige Bromwasserstoffsäure wird auch erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Brom und Wasser leitet, wobei sich Schwefel ausscheidet:

$$Br_2 + SH_2 = 2\,BrH + S.$$

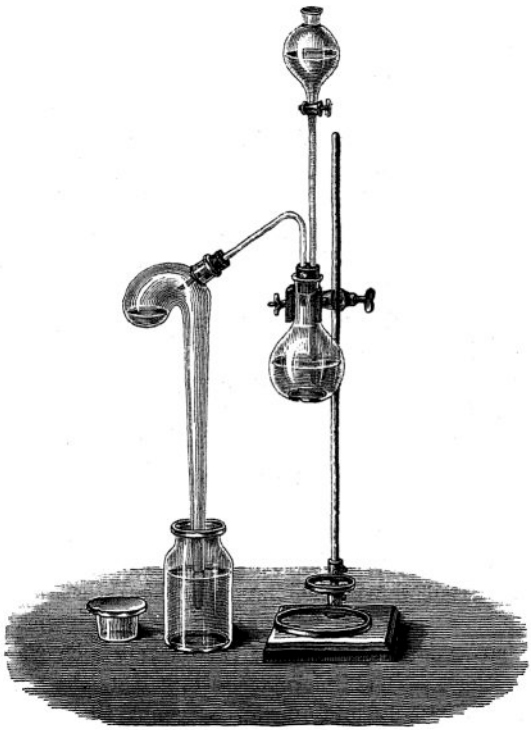
(102) Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, das einen stechend sauren Geruch besitzt und an der Luft dicke Nebel ausstösst. Auf

— 73° abgekühlt, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 87° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt (Faraday).

Die Zusammensetzung des Gases lässt sich dadurch feststellen, dass man ein bestimmtes Volum mit Natrium erhitzt; es bildet sich Natriumbromid und Wasserstoff wird frei, dessen Volum genau die Hälfte des ursprünglichen Gases einnimmt.

Reine wässerige Bromwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche, wenn concentrirt, äusserst ätzend ist und die Epidermis zer-

Fig. 72.



stört. Die bei 0° gesättigte Säure raucht stark an der Luft und hat das specifische Gewicht 1,78.

Wie Salzsäure, so hat die wässerige Bromwasserstoffsäure die Eigenschaft, dass eine verdünnte Säure bei der Destillation Wasser ausgiebt und concentrirter wird, während eine concentrirte unter Verlust von Bromwasserstoff schwächer wird, bis ein bestimmtes Verhältniss zwischen Säure und Wasser erreicht wird, welches natürlich mit dem Druck wechselt. Unter einem Druck von 752 bis 762 mm destillirt ohne Zersetzung eine Säure, die 47,38 bis 47,86 Proc. enthält und bei 0° siedet (Roscoe).

Das specifische Gewicht der wässerigen Säure von verschiedener Stärke wurde von C. R. Wright[1]) und Topsoë[2]) festgestellt.

Wright giebt folgende Tabelle:

Procente HBr	Specif. Gew. bei 15°
10,4	1,080
23,5	1,190
30,0	1,248
40,8	1,385
48,5	1,475
49,8	1,515

(103) Bromide. Diese Verbindungen entstehen auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Chloride, und haben eine analoge Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften. Silberbromid, AgBr, Cuprobromid, Cu_2Br_2, und Mercurobromid, Hg_2Br_2, sind unlöslich in Wasser; Bleibromid und Thalliumbromid sind sehr schwer löslich, die übrigen mehr oder weniger leicht löslich. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur starr, aber viele schmelzen beim Erhitzen ohne Zersetzung, während andere dabei zersetzt werden. Sie werden alle durch Chlor unter Ausscheidung von Brom, entweder in der Kälte oder beim Erhitzen zersetzt; ebenso werden sie leicht von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen, wobei die frei werdende Bromwasserstoffsäure zum Theil oxydirt wird und freies Brom auftritt.

(104) Nachweisung und Bestimmung des Broms. Freies Brom ist leicht an seiner Farbe, sowie auch an der Farbe seines Dampfes und durch seinen unangenehmen Geruch zu erkennen. Auch seine Einwirkung auf Stärkemehl ist eine charakteristische Reaction. Um kleine Mengen freies Brom in einer Lösung nachzuweisen, schüttelt man dieselbe mit wenig Chloroform, in welchem sich das Brom mit brauner Farbe löst. Der Chloroformlösung entzieht man es dann, nachdem die wässerige Lösung davon getrennt ist, durch Schütteln mit etwas Natronlauge, dampft dann die farblose Lösung zur Trockne, glüht schwach und erhält so einen Rückstand von Natriumbromid, in welchem man das Brom, nachdem man die Lösung mit Salpetersäure angesäuert hat, leicht nachweisen kann.

Lösliche Bromide werden nämlich von Silbernitrat gelblichweiss gefällt; der Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak, aber sehr leicht in Kaliumcyanid. Mit Palladiumnitrat geben sie einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromid, welcher in Chloriden löslich ist.

[1]) Chem. News 23, 242. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 404.

Säuert man die Lösung eines Bromides mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, und schüttelt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chloroform, so färbt es sich durch das freigewordene Brom braun. Unlösliche Bromide führt man durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliche über.

Um Brom in einem löslichen Bromide quantitativ zu bestimmen, fällt man es als Bromsilber aus und wägt den gewaschenen und bis zum Anfange des Schmelzens erhitzten Niederschlag. Wenn ein Chlorid zugleich gegenwärtig ist, erhält man ein Gemenge von Brom und Chlorsilber, das man in gleicher Weise behandelt; man nimmt dann ein bestimmtes Gewicht des Gemisches und erhitzt es in einem Strome von Chlorgas; das Brom entweicht nun und wird durch Chlor ersetzt, und zwar treten für je 79,75 Theile Brom 35,37 Theile Chlor ein oder für einen Verlust von je $79{,}75 - 35{,}37 = 44{,}38$ waren 79,74 Gewichtstheile Brom vorhanden. Man findet daher die Menge des letzteren, wenn man den Gewichtsunterschied mit $\frac{79{,}75}{44{,}38} = 1{,}797$ multiplicirt.

(105) Chlor und Brom. Wenn man Chlor in Brom leitet, so wird es absorbirt, und man erhält zuletzt eine rothgelbe, bewegliche Flüssigkeit. Diese Verbindung, welche von Balard entdeckt, aber nicht analysirt worden ist, löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Kühlt man die Lösung auf 0^0 ab, so scheidet sich ein Hydrat in Krystallen aus, welche bei $+ 7^0$ schmelzen.

Jod.

J = 126,53. Volumgewicht 126,53.

(106) Dies Element wurde im Jahre 1812 von Courtois in der Mutterlauge von Soda aufgefunden, welche aus der Asche von Seepflanzen dargestellt war.

Es wurde dann von Davy[1]) und besonders von Gay-Lussac[2]) untersucht. Zur Entdeckung des Jods führte die veilchenblaue Farbe seines Dampfes, von der Gay-Lussac seinen Namen ableitete (ἰωειδής, veilchenblau).

Wie Chlor und Brom kommt das Jod stets mit Metallen verbunden vor; die Jodide sind sehr in der Natur verbreitet, finden sich aber an keinem Orte in bedeutender Menge; sie sind im Seewasser enthalten, aus dem die Tange sie aufnehmen und in sich anhäufen; man benutzt daher diese Pflanzen (namentlich *Fucus palmatus*) zur Darstellung des Jods und vorzugsweise solche Tange, die im tiefen Wasser wachsen, da dieselben mehr enthalten als die, welche in seichtem Wasser vorkommen. Die felsigen Nord- und Westküsten Frankreichs, Irlands

[1]) Phil. Trans. 1814. — [2]) Ann. Chim. Phys. 88, 311, 319 und 99, 5.

und Schottlands liefern das reichlichste Material zur Darstellung von Jod. Chilisalpeter, welcher unzweifelhaft der Rückstand eines ausgetrockneten Seebettes ist, enthält ebenfalls eine nicht geringe Menge von Jod, das aus den Mutterlaugen dieses Salzes im Grossen gewonnen wird. Ferner kommt es in manchen Seethieren, wie Schwämmen und Mollusken, in gewissen Süsswasserpflanzen, im Steinsalz, in der Steinkohle und in Dolomiten vor. In Verbindung mit Silber findet es sich als Mineral in Mexico, und Bleijodid bildet einen Bestandtheil einiger südamerikanischer Mineralien.

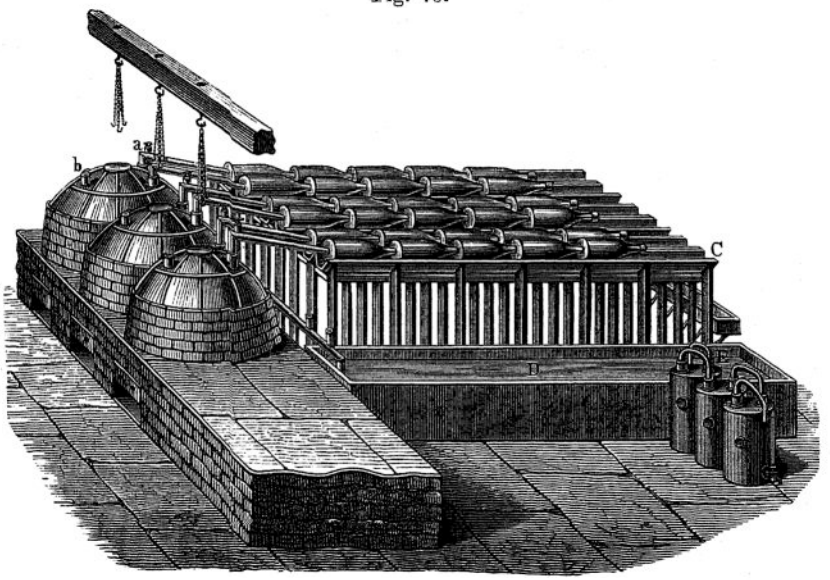
(107) Darstellung des Jods. Die Tange, welche während der stürmischen Tage des Frühlings an die Küste geschwemmt werden, lässt man während des Sommers trocknen und verbrennt sie dann in grossen Haufen. Die Asche, welche in Grossbritannien Kelp und in der Normandie Varec genannt wird, enthält gegen 0,1 bis 0,3 Proc. Jod. Früher liess man die Verbrennung rasch vor sich gehen und erhielt so einen halbgeschmolzenen Rückstand, wobei stets viel Jod durch Verflüchtigung verloren ging; man zieht deshalb jetzt vor, die Tange nur zu verkohlen. Der Rückstand, welcher neben viel Natriumcarbonat (Soda) Sulfate, Chloride und Jodide enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung durch Eindampfen concentrirt; die meisten Salze krystallisiren dann mehr oder weniger vollständig aus, und in der Mutterlauge bleiben hauptsächlich die leicht löslichen Jodide und Bromide, welche man durch Zusatz von Schwefelsäure zersetzt. Nachdem das gebildete Natriumsulfat möglichst auskrystallisirt ist, bringt man die rückständige Flüssigkeit nebst soviel Braunstein, dass nur die Jodide zersetzt werden, in einen eisernen Kessel, dessen Oeffnung mit einem Bleideckel verschlossen wird, welchen man mit den Ketten, die mit einer Winde in Verbindung stehen, heben oder senken kann, Fig. 73. Der Deckel eines jeden Kessels ist mit zwei Bleiröhren *aa* versehen, welche mit einer Reihe von kegelförmigen Glas- oder Thongefässen verbunden sind. Die Flüssigkeit wird dann gelinde (nicht über 100°) erhitzt, um die Bildung von Chlorjod zu vermeiden; das in Freiheit gesetzte Jod sublimirt dann langsam in die Vorlagen und setzt sich in dunkel-bleigrauen Krystallen ab. Wenn kein Jod mehr überdestillirt, welches man durch Oeffnen der Stopfen *b* erkennen kann, nimmt man die Röhren *aa* weg und verbindet die Kessel mit einer gemeinschaftlichen Röhre, setzt dann mehr Braunstein zu und fängt das frei gewordene Brom in den Gefässen *E* auf. Das Jod ist im Kelp vorzüglich als Natriumjodid, NaJ, enthalten und dieses wird durch Braunstein und Schwefelsäure ganz in ähnlicher Weise zersetzt, wie Kochsalz oder Natriumchlorid:

$$2\,NaJ + 3\,H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + 2\,NaHSO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Nach einer anderen Methode fügt man zu der Mutterlauge ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sich ebenfalls

Jod ausscheidet, welches man in Steinölnaphta (Kerosin) löst, indem man beide Flüssigkeiten durch Zusammenrühren innig mischt. Nach einiger Zeit scheidet sich die jodhaltige Naphta auf der Oberfläche ab; man trennt sie von der wässerigen Flüssigkeit und rührt sie mit Natronlauge tüchtig um, welche das Jod aufnimmt. Nachdem die Flüssigkeit sich wieder in zwei Schichten gesondert hat, zieht man das oben schwimmende Steinöl ab und setzt zu der wässerigen Lösung Salzsäure, wodurch Jod frei wird. Die Vorgänge, welche hierbei stattfinden, sind die folgenden: Wenn Jod in Natronlauge gelöst wird,

Fig. 73.



bilden sich Natriumjodid, NaJ, und Natriumjodat (jodsaures Natrium), $NaJO_3$:

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

Setzt man hierzu Salzsäure, so findet folgender Vorgang statt:

$$5\,NaJ + NaJO_3 + 6\,HCl = 3\,J_2 + 6\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Jod wird dann durch Sublimation gereinigt; das käufliche enthält immer etwas Chlor und Brom und mehr oder weniger Jodcyan, JCN.

Auf 1000 kg Kelp rechnet man 4 bis 5 kg Jod, von welchem in Grossbritannien im Jahre 1871, 52 050 kg dargestellt wurden, während Frankreich etwas weniger producirte und das aus dem Chilisalpeter gewonnene gegen 36 000 kg betrug.

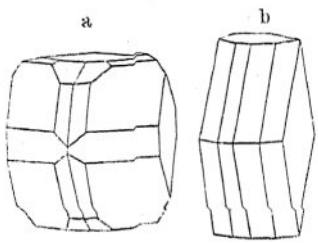
Um das käufliche Jod zu reinigen, wäscht man es mit Wasser, trocknet auf einer porösen Platte, die man in eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure stellt und sublimirt es dann. Chemisch

reines Jod erhält man, indem man das sublimirte Jod in einer Lösung von Kaliumjodid auflöst und es dann aus der concentrirten Lösung mit Wasser fällt. Der Niederschlag wird gut mit Wasser gewaschen, mit Dampf destillirt und dann in einem luftleeren Raume getrocknet, zuerst über Calciumnitrat, welches häufig erneuert werden muss, und zuletzt über Aetzbaryt, welcher ihm die letzten Spuren von Wasser und Jodwasserstoff entzieht (Stas).

(108) Eigenschaften. Jod ist ein krystallinischer, fester Körper von dunkelgrauer Farbe und metallähnlichem Glanze. Es sublimirt in Krystallen, welche in Form von Pyramiden und Säulen auftreten. Grössere Krystalle erhält man, wenn man Jod in Alkohol oder wässeriger Jodwasserstoffsäure auflöst und die Lösung langsam verdunsten lässt. Fig. 74 *a* zeigt die complicirteste Form, die sich aus diesen Lösungen abscheidet, und *b* ist die Form, wie es gewöhnlich aus Jodwasserstoffsäure krystallisirt. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und haben das Achsenverhältniss 4 : 3 : 2 (Marignac).

Jod hat das specifische Gewicht 4,948 bei 17°; es schmilzt zwischen 113° und 115°, erstarrt bei 113,6° und siedet über 200° (Stas).

Fig. 74.



Der Dampf des chemisch reinen Jods hat eine tiefblaue Farbe; im verdünnten Zustande aber erscheint er röthlich-violett (Stas); nach Deville und Troost hat er das specifische Gewicht 8,72, woraus sich das Volumgewicht zu 125,9 ergiebt, während es dem Atomgewichte zu Folge 126,53 ist. Erhitzt man den Dampf über 700°, so nimmt das specifische Gewicht ab und sinkt schliesslich auf die Hälfte, indem der Dampf nun aus freien Atomen besteht [1]). Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt Jod sich leicht und sublimirt daher in einem verschlossenen Gefässe von einer Stelle zur anderen. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem des Chlors und Broms ähnelt, aber viel schwächer ist. Die specifische Wärme des festen Jods ist nach Regnault 0,05412, es leitet die Elektricität schlecht; die latente Wärme des flüssigen Jods ist gleich 11,7 Wärmeeinheiten und die des gasförmigen Jods 23,95.

Bringt man eine Spur von Jod in eine Geissler'sche Röhre und lässt den elektrischen Strom durch die erhitzte Röhre gehen, so erhält man ein eigenthümliches, aus hellen Linien bestehendes Spectrum [2]).

---

[1]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 394, 1010, 1103; Meyer und Crafts, Compt. rend. **90**, 690; **92**, 39. — [2]) Plücker u. Hittorf, Phil. Trans. 1865, S. 1.

Dies Spectrum ist indessen nicht identisch mit dem Absorptionsspectrum des Jods, welches von Thalén sehr sorgfältig gezeichnet worden ist[1]). Salet hat gezeigt, dass, wenn ein schwacher, elektrischer Strom durch eine Geissler'sche Röhre, die Jod enthält, geleitet wird, man helle Linien erhält, welche mit denen des Absorptionsspectrums identisch sind; diese Umkehrung ist leicht dadurch herzustellen, dass man eine helle Lichtquelle hinter der Röhre anbringt[2]).

(**109**) Die chemischen Eigenschaften des Jods sind denen des Chlors und Broms sehr ähnlich; seine Verwandtschaft zum Wasserstoff und zu den Metallen (elektropositiven Elementen) ist aber im Allgemeinen bedeutend schwächer, und Chlor und Brom zersetzen daher die Jodide unter Freiwerden von Jod:

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2.$$

Dagegen sind seine Verbindungen mit Sauerstoff (dem elektronegativen) viel beständiger als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms. Jod treibt daher Chlor aus Kaliumchlorat unter Bildung des Jodats aus:

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2.$$

Diese Unterschiede erklären sich leicht aus den verschiedenen Mengen von Wärme, welche bei den obigen Zersetzungen sich entwickeln, denn dieselben sind das Maass für die chemische Verwandtschaft. Julius Thomsen fand, dass, wenn Chlor oder Brom sich mit Wasserstoff verbinden, Wärme frei wird, und zwar für:

$H + Cl = 22001$ Wärmeeinheiten,
$H + Br = 8440$ „

Dagegen, wenn Jod und Wasserstoff sich vereinigen, werden 6036 Wärmeeinheiten gebunden.

Verbinden sich aber obige Elemente mit Sauerstoff, so ist die Wärmeentwickelung die folgende:

$Cl + O_3H = 22940$ Wärmeeinheiten,
$Br + O_3H = 5384$ „
$J + O_3H = 43537$ „

Jod hat also die grösste und Brom die geringste Verwandtschaft zu Sauerstoff, während die des Chlors fast genau das Mittel beider ist.

Das Jod ist nur wenig in Wasser löslich; bei 10^0 erfordert ein Theil 5524 Theile Wasser zur Lösung; es löst sich aber sehr leicht in einer wässerigen Lösung von Kaliumjodid und in Alkohol zu dunkelbraunen Flüssigkeiten. Die officinelle Jodtinctur besteht aus einer Lösung von einem Theile Jod in zehn Theilen Weingeist vom specifischen Gewichte 0,832.

---

[1]) Pogg. Ann. **139**, 503. — [2]) Compt. rend. 1872, Juli 8.

Es löst sich auch leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und verschiedenen Kohlenwasserstoffen; diese Lösungen haben, wenn sie nicht zu concentrirt sind, eine schön violette Farbe.

Jod verbindet sich direct mit verschiedenen Nichtmetallen und Metallen. Bringt man gelben Phosphor und Jod zusammen, so schmilzt der Phosphor erst und verbindet sich dann unter Feuererscheinung mit dem Jod. Gepulvertes Antimon entzündet sich von selbst, wenn es in Joddampf geworfen wird, und erhitzt man Jod mit Quecksilber, so bildet sich Quecksilberjodid. Bringt man Jod und Wasser mit Eisenfeilspänen zusammen, so tritt eine stürmische Reaction ein und man erhält, unter Entwickelung von Joddämpfen, eine farblose Lösung des betreffenden Jodides.

Gegen Kalium und Natrium verhält es sich dem Chlor und Brom ähnlich. Natrium kann ohne wesentliche Veränderung damit zusammengeschmolzen werden, während Kalium damit explodirt.

Mit Stärkemehl geht das Jod eine sehr charakteristische Verbindung ein, welche eine tiefblaue Farbe besitzt. Man erhält dieselbe, wenn man trockenes Stärkemehl den Dämpfen von Jod aussetzt, oder besser noch, wenn man eine Lösung von Jod zu Stärkekleister setzt. Die Färbung verschwindet beim Erhitzen, kommt aber wieder zum Vorschein, wenn die Flüssigkeit erkaltet.

Diese Eigenschaft kommt nur dem freien Jod, aber nicht seinen Verbindungen zu. Dies lässt sich als Vorlesungsversuch sehr schön illustriren, indem man 0,5 g Kaliumjodid in drei bis vier Liter Wasser löst und etwas dünnen Stärkekleister zumischt; die Lösung bleibt farblos, bis man einige Tropfen Chlorwasser eingiesst. Es bilden sich dann augenblicklich tiefblaue Wolken und beim Umrühren nimmt die ganze Flüssigkeit eine dunkelblaue Farbe an. Fährt man nun mit dem Zusatze des Chlorwassers fort, so nimmt zuerst die Färbung zu, dann aber wird sie allmälig blasser und verschwindet zuletzt vollständig, da sich eine Verbindung von Jod und Chlor bildet, welche Stärkemehl nicht färbt.

Das Atomgewicht des Jods ergiebt sich aus den übereinstimmenden Versuchen von Marignac und Stas zu 126,53.

Wasserstoff und Jod.

Jodwasserstoff, Jodwasserstoffsäure, Wasserstoffjodid.

HJ = 127,53. Volumgewicht = 63,765.

(110) Jod und Wasserstoff verbinden sich, wenn man sie durch eine rothglühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre leitet, und Jodwasserstoff bildet sich auch, wenn man Kaliumjodid mit Phosphorsäure erhitzt; aber Schwefelsäure eignet sich zur Darstellung dieses Gases ebenso wenig, wie zu der des Bromwasserstoffes, indem sich durch

gegenseitige Einwirkung der Schwefelsäure und des Jodwasserstoffes Schwefeldioxyd, SO_2, und freies Jod bilden:

$$3\,H_2SO_4 + 3\,KJ = 2\,KHSO_4 + J_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Dagegen erhält man Jodwasserstoff leicht, wenn Phosphor und Jod auf Wasser einwirken:

$$P + 5\,J + 4\,H_2O = 5\,HJ + PO_4H_3.$$

Zu diesem Zwecke bringt man einen Theil amorphen Phosphor und 15 Theile Wasser in eine tubulirte Retorte oder Gasentwickelungsflasche und setzt dazu allmälig 20 Theile Jod, wobei die Flasche durch Wasser abgekühlt werden muss. Sobald alles Jod eingetragen und keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, erhitzt man gelinde und erhält so eine regelmässige Entwickelung des Gases. Hat man concentrirte Jodwasserstoffsäure vorräthig, so kann man das Gas noch einfacher darstellen; man löst zwei Theile Jod in einem Theil wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 specifischem Gewicht und lässt die Lösung durch einen mit einem Hahn versehenen Kugeltrichter tropfenweise auf amorphen Phosphor, welcher mit etwas Wasser überschichtet ist, einfliessen. Die Entwickelung des Gases findet anfangs ohne äussere Wärmezufuhr statt. Nachdem alles eingegeben ist und die Gasentwickelung nachlässt, befördert man sie durch gelindes Erwärmen. Will man auf diese Weise eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff darstellen, so benutzt man den Apparat, Fig. 75 (a. f. S.).

Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an der Luft raucht, eigenthümlich sauer und erstickend riecht und da es sehr reichlich in Wasser löslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss. Sein specifisches Gewicht wurde von Thomson gleich 4,2737 gefunden, entsprechend dem Volumgewichte 63,13, während das aus der atomistischen Zusammensetzung berechnete 63,765 ist.

Durch starke Kälte oder Druck lässt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei -55^0 zu einer krystallinischen Masse erstarrt (Faraday).

Leitet man das Gas bei 0^0 in Wasser, bis dasselbe gesättigt ist, so erhält man eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,99 hat[1]).

(111) Eine verdünnte Jodwasserstoffsäure erhält man einfach, wenn man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in welchem gepulvertes Jod suspendirt ist. Die Flüssigkeit wird bald milchig durch Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel, indem folgender Vorgang stattfindet:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S.$$

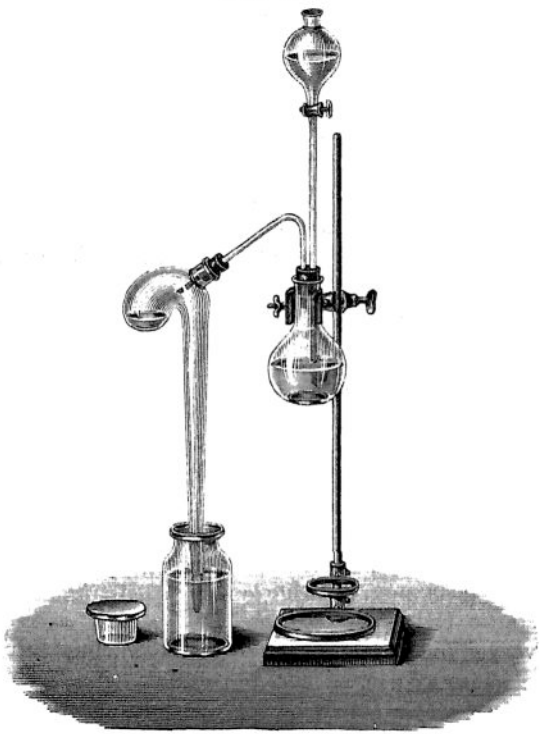
Wenn sich eine grössere Menge von Schwefel abgeschieden hat, so vereinigt er sich zu weichen Klumpen, die leicht Jod einschliessen.

---

[1]) De Luyenes, Jahresber. 1864, S. 498.

Um einen solchen Verlust zu vermeiden, setzt man zuerst nur wenig Jod, und wenn es in Jodwasserstoff verwandelt ist, setzt man mehr zu, welches sich nun in der gebildeten Säure leicht löst, und fährt auf diese Weise fort, bis eine Säure von gewünschter Stärke erhalten ist. Die stärkste Säure, welche sich auf diese Art erhalten lässt, hat das specifische Gewicht 1,56. Der Grund, warum man sie nicht concentrirter erhalten kann, ist, dass bei der Bildung der Säure nach obiger Gleichung 12 680 Wärmeeinheiten gebunden werden, und daher die

Fig. 75.



Umsetzung bei der gewöhnlichen Temperatur gar nicht stattfinden könnte, wenn nicht durch Lösung des Gases in Wasser 37 800 Wärmeeinheiten frei würden. Da aber nun bei der Absorption des Gases durch Wasser um so weniger Wärme frei wird, je concentrirter die Lösung wird, so muss die Reaction allmälig ein Ende erreichen [1]).

Um die auf obige Weise erhaltene Jodwasserstoffsäure zu reinigen, giesst man sie vom Schwefel ab und erhitzt zum Kochen, um den absorbirten Schwefelwasserstoff weg zu treiben. Durch Destillation lässt sie sich wie die Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure con-

[1]) Naumann, Ber. deutsch. chem. Ges. 2, 177.

centriren, während eine concentrirte Säure Jodwasserstoff abgiebt; man erhält so, einerlei, ob man eine schwächere oder stärkere Säure anwendet, zuletzt eine constant bei 127° siedende Säure, welche das specifische Gewicht 1,67 hat und 57 Proc. Jodwasserstoff enthält, was nahezu der Formel $JH + 5\,H_2O$ entspricht. Dass aber hier so wenig wie bei der constant siedenden Salzsäure eine chemische Verbindung vorliegt, ergiebt sich daraus, dass, beim Durchleiten von Luft oder besser Wasserstoff, zur Vermeidung von Oxydation, bei verschiedener Temperatur oder Destillation unter verschiedenem Druck, man Säuren von verschiedener Concentration erhält, welche unter diesen Bedingungen sich ebenfalls unzersetzt verflüchtigen (Roscoe). Wässerige Jodwasserstoffsäure färbt sich an der Luft bald braun, indem sich Jod abscheidet und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft verbindet; die Zersetzung findet besonders schnell am Lichte statt. Dieses zeigt, wie verschieden sich die sonst so ähnlichen Elemente Chlor und Jod gegen Wasserstoff verhalten. Während Chlor und Wasser sich im Lichte zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff umsetzen, wird Jodwasserstoff durch den Sauerstoff unter Abscheidung von Jod oxydirt.

(112) Jodide. Die Verbindungen des Jods mit den Metallen haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Chlors und Broms. Silberjodid, AgJ, Mercurijodid, HgJ_2, Mercurojodid, Hg_2J_2, Cuprojodid, Cu_2J_2, sind unlöslich in Wasser, und Bleijodid, PbJ_2, und Thalliumjodid, TlJ, sind sehr schwer löslich. Sie werden, besonders die löslichen, leicht von Chlor, Brom und salpetriger Säure unter Abscheidung von Jod zersetzt. Die unlöslichen sind alle mehr oder weniger gefärbt und man benutzt daher diese Eigenschaft, um die Gegenwart eines Jodids in einer Lösung nachzuweisen. Mercurichlorid bringt in einer solchen Lösung einen Niederschlag hervor, der anfangs fleischfarbig erscheint, aber bald in ein brennendes Scharlach übergeht; diese Verbindung ist leicht löslich in einem Ueberschusse von Mercurichlorid sowohl, als in dem eines Jodids. Mercurojodid ist ein schmutzig grünlicher, gelber Niederschlag, den man leicht erhält, wenn man eine Lösung von Kaliumjodid zu einer von Mercuronitrat setzt. Bleijodid ist ein schön gelber Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst; auf der farblosen Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen aus. Silberjodid hat eine schwach gelbliche Farbe; es ist unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak, löst sich aber leicht in einer Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natrium) und in Kaliumcyanid. Cuprojodid entsteht, indem man zu der Lösung eines Jodids eine Lösung von Ferrosulfat, $FeSO_4$ (grünem Vitriol), und Cuprisulfat, $CuSO_4$ (blauem Vitriol) zufügt; das Ferrosulfat wird dabei in Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, umgewandelt, und man erhält einen grünlichen Niederschlag von Cuprojodid:

$$2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + 2\,KJ = Cu_2J_2 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Die Darstellung der Jodide entspricht genau der der Chloride und Bromide. Man erhält die löslichen entweder, wie schon erwähnt, durch directe Vereinigung von Jod mit einem Metalle, oder indem man dieselben oder ihre Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in Jodwasserstoff löst.

(113) Nachweisung und Bestimmung des Jods. Freies Jod ist sehr leicht zu erkennen an der violetten Farbe seines Dampfes und der Eigenschaft, Stärkekleister blau zu färben. Um es quantitativ zu bestimmen, löst man es in Kaliumjodid auf und setzt dazu eine sehr verdünnte wässerige Lösung von schwefliger Säure von bekanntem Gehalt; es bilden sich hierbei Jodwasserstoff und Schwefelsäure:

$$J_2 + 2H_2O + SO_2 = 2JH + H_2SO_4.$$

Das Ende der Reaction ist natürlich durch Stärkekleister leicht zu erkennen [1]).

Die Gegenwart eines Jodides in Lösung ist ebenfalls sehr leicht nachzuweisen; man fügt zu der Lösung etwas Stärkekleister und tropfenweise Chlorwasser oder besser noch salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, welche ebenfalls Jod frei macht. Die unlöslichen Jodide bringt man in Lösung, entweder, indem man sie mit Soda zusammenschmilzt, wobei sich lösliches Natriumjodid bildet, oder man digerirt sie mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, und erhält so freien Jodwasserstoff:

$$2AgJ + Zn + H_2SO_4 = 2HJ + Ag_2 + ZnSO_4.$$

Will man Jod quantitativ in einem löslichen Jodid bestimmen, so fällt man, wenn Chlor, Brom und andere durch Silber fällende Körper abwesend sind, die mit Salpetersäure sehr schwach angesäuerte Lösung mit Silbernitrat und wägt den getrockneten und erhitzten Niederschlag.

In Gegenwart von Chloriden und Bromiden fällt man das Jod entweder mit einem Gemisch von Kupfervitriol und Eisenvitriol und wägt das gebildete Cuprojodid, oder, wenn es sich um eine sehr genaue Bestimmung handelt, setzt man eine Lösung von Palladiumnitrat, $Pd(NO_3)_2$, hinzu; man erhält so einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag von Palladiumjodid, PdJ_2, welcher beim Glühen zersetzt wird und reines metallisches Palladium zurücklässt. Die Trennungsmethode gründet sich darauf, dass Palladiumchlorid in Wasser löslich ist, während das in Wasser unlösliche Bromid in Chloriden sich löst. Ist daher nur ein Bromid neben einem Jodid vorhanden, so muss man Kochsalz zusetzen.

Will man Chlor, Brom und Jod zusammen in einer Lösung bestimmen, so kann man sich der folgenden Methode bedienen. Silberchlorid mit Kaliumbromidlösung digerirt setzt sich in Silberbromid um und ebenso, wenn man Silberchlorid oder -bromid mit einer Lösung

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 86, 265.

von Kaliumjodid erwärmt, so werden beide in Silberjodid umgewandelt[1]). Man theilt daher die Lösung in drei genau gleiche Theile, fällt jeden mit Silbernitrat, wäscht den ersten Niederschlag und wägt ihn, den zweiten ebenfalls, nachdem man ihn mit Kaliumbromid behandelt hat, und den dritten, nachdem er in gleicher Weise der Einwirkung von Kaliumjodid ausgesetzt war. Es seien nun g, g', g'' die Gewichte der drei Niederschläge, x die Menge des Silberchlorides, y das Gewicht des Silberbromides und z das des Silberjodides, so haben wir die drei folgenden Gleichungen:

$$x + y + z = g,$$
$$\frac{187{,}4}{143{,}03}\,x + y + z = g',$$
$$\frac{234{,}19}{143{,}03}\,x + \frac{234{,}19}{187{,}41}\,y + z = g''.$$

Jod und Chlor.

(114) Diese beiden Elemente bilden zwei Verbindungen, ein Monochlorid, JCl, und ein Trichlorid, JCl_3.

Jodmonochlorid, JCl, erhält man, wenn man trockenes Chlor über Jod leitet, bis die Masse sich vollständig verflüssigt hat; oder man destillirt, nach Berzelius, einen Theil Jod mit vier Theilen Kaliumchlorat. Ferner erhält man es, wenn man Jod mit starkem Königswasser kocht, die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Aether, der das Jodchlorid auflöst, schüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt Jodchlorid zurück[2]).

Das Jodmonochlorid ist eine rothbraune Flüssigkeit, aus welcher beim Aufbewahren sich lange, schwarzrothe, gut ausgebildete Krystalle absetzen, die gegen 25° schmelzen. Es riecht nach Chlor und Jod, wirkt stark bleichend, färbt aber nicht Stärkekleister. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung dieser Verbindung:

		Berechnet	Gefunden	
			a.	b.
Jod	126,53	78,85	77,85	78,52
Chlor	35,37	21,15	22,15	21,48
	161,90	100,00	100,00	100,00

a. ist flüssiges, das Bunsen analysirte, und b. festes, von Schützenberger analysirt.

Jodtrichlorid, JCl_3, bildet sich, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über schwach erhitztes Jod leitet und wenn man Jodsäure,

[1]) Field, Journ. Pharm. Soc. **10**, 234. — [2]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **88**, 8.

HJO_3, mit Salzsäure destillirt, oder Jodpentoxyd, J_2O_5, mit Phosphorpentachlorid, PCl_5, behandelt.

Um es darzustellen, leitet man mittelst weiter Röhren einen kräftigen Chlorstrom durch eine dreihalsige Flasche, in welche aus einer in den mittleren Hals eingefügten kleinen Retorte Jod hinein sublimirt wird. Man erhält so das Jodtrichlorid in langen, gelben, zähen Krystallen; sind dieselben bräunlich gefärbt, so zeigt dieses, dass der Chlorstrom nicht schnell genug war, und die Krystalle daher etwas Monochlorid einschliessen. Erhitzt man es auf 25°, so schmilzt es, indem Chlor entweicht und sich das Monochlorid bildet; wird es aber in einer Atmosphäre von Chlor erhitzt, so schmilzt es nicht und zersetzt sich in Chlor und Monochlorid, bei einer viel höheren Temperatur, welche mit dem Drucke des Chlors zunimmt. So zerfällt das Trichlorid unter dem Druck einer Atmosphäre erst bei 67° in Monochlorid und Chlor, welche sich beim Erkalten wieder zu einem gelben Sublimat von Trichlorid vereinigen [1]).

Jod und Brom.

Wenn man Jod mit wenig Brom zusammenbringt, so entsteht eine rothbraune, krystallinische Masse, welche sublimirt werden kann und wahrscheinlich aus Jodmonobromid, JBr, besteht. Mit mehr Brom erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, die wohl Jodtribromid, JBr_3, ist. Diese Körper verhalten sich den Chloriden des Jods ähnlich.

(115) Bei den Elementen Fluor, Chlor, Brom und Jod macht sich mit höherem specifischen Gewicht ein verminderter Grad der Flüchtigkeit bemerklich:

	F	Cl	Br	J
Gasdichte	19,0	35,37	79,75	126,53.

Fluor ist gasförmig und schwer condensirbar, Chlor gasförmig und leicht condensirbar, Brom bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und Jod fest. Hiermit im Zusammenhange stehen auch die physikalischen Eigenschaften der Elemente:

	F	Cl	Br	J
Schmelzpunkt		— 102°	— 7°	113,6°
Siedepunkt		— 33°	+ 63°	200°
Spec. Gewicht		1,33	3,18	4,97
Farbe	hellgelbgrün	gelbgrün	rothbraun	schwarzviolett.

Das wesentlich verschiedene Verhalten der vier Metalloide wurde bereits hervorgehoben und das Fluor als das reactionsfähigste derselben bezeichnet, diesem folgen Chlor, Brom und Jod, letzteres am

[1]) Brenken, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 487.

schwächsten. Demgemäss eliminirt Fluor das Chlor, Brom und Jod das Chlor das Brom und Jod, und Brom letzteres aus seinen Verbindungen. Dass das Fluor gegen Sauerstoff vollständig indifferent ist, wurde bereits erwähnt. In der That macht sich bei den Sauerstoffverbindungen gerade das Umgekehrte wie bei den Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene geltend, so dass das Jod als das stärkste erscheint.

Bei den Wasserstoffverbindungen der vier Halogene beobachtet man bezüglich der Gasdichten ähnliche Unterschiede, wie bei den Halogenen selbst:

	HF	HCl	HBr	HJ
Gasdichten	10	18,18	40,38	63,7

und steht hiermit im Zusammenhange das chemische Verhalten derselben.

Fluor verbindet sich mit Wasserstoff selbst ohne Einwirkung des Lichtes (S. 172), Chlor bei Einwirkung desselben, während Wasserstoff und Brom erst bei Rothgluth sich verbinden und Jod unter den genannten Verhältnissen überhaupt nicht reagirt. Hiermit im Zusammenhange steht auch die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen bei höherer Temperatur.

Sauerstoffgruppe.

(Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.)

Sauerstoff oder Oxygen.

O = 15,96. Volumgewicht = 15,96.

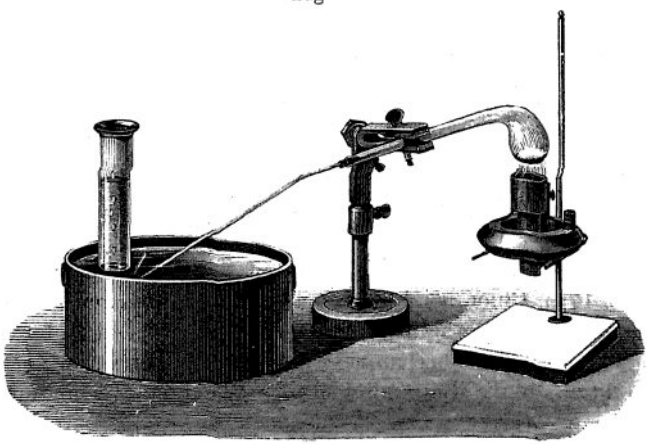
(116) Dieses Element ist auf unserem Planeten nicht nur das verbreitetste, sondern das, welches in der grössten Menge vorkommt. Die krystallinischen Urgesteine, welche die Hauptmasse der Erdrinde bilden, bestehen aus Silicaten oder Verbindungen von Silicium und verschiedenen Metallen mit Sauerstoff, welcher 44 bis 48 Proc. davon ausmacht, während im Wasser 88.87 Proc. enthalten sind. In freiem Zustande findet sich der Sauerstoff in der Atmosphäre, welche ungefähr 21 Proc. enthält und, obgleich das absolute Gewicht dieses freien Sauerstoffs sehr gross ist, so erscheint es doch sehr gering im Vergleich zur Masse des in der Erde und dem Wasser vorhandenen gebundenen Sauerstoffs.

In der historischen Einleitung ist schon erwähnt worden, dass man früher glaubte, die Luft sei ein einfacher Körper, bis die Untersuchungen von Priestley, Rutherford und Scheele[1]) zeigten, dass

[1]) Vergl. Carl Wilhelm Scheele, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, herausgegeben von A. E. Nordenskiöld. Stockholm 1892.

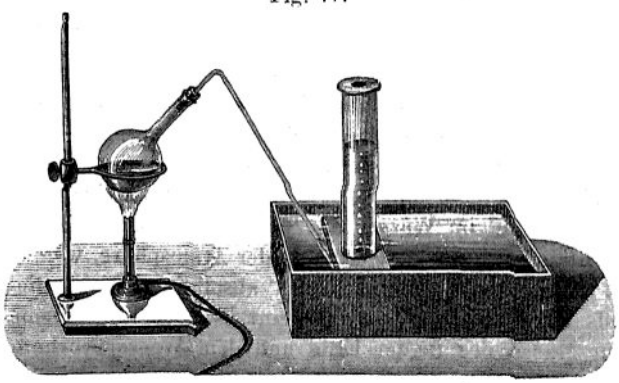
sie ein Gemisch von zwei Gasen ist, von welchen nur das eine die Verbrennung und Athmung unterhält. Es ist dies der Sauerstoff, welcher am 1. August 1774 von Priestley entdeckt wurde, indem er „rothes Präcipitat“ (Quecksilberoxyd) erhitzte. Die Entdeckung des Sauerstoffes gab Lavoisier den Schlüssel zur Aufstellung der richtigen

Fig. 76.



*Theorie der Verbrennungserscheinungen, und da die Producte der Ver*brennung in Sauerstoff häufig saurer Natur sind, so nannte er das Element Oxygène (ὀξύς, sauer, γεννάω, ich erzeuge), das ins Deutsche als Sauerstoff übersetzt wurde.

Fig. 77.



(117) Die einfachste Weise, um Sauerstoff darzustellen, ist, rothes Quecksilberoxyd, HgO, in einem Kölbchen oder Retörtchen aus schwer schmelzbarem Glase zu erhitzen, Fig. 76. Das Oxyd zerfällt bei Rothgluth in das Metall und Sauerstoff. Auch die Oxyde des Silbers, Goldes, Platins und anderer sogenannter edler Metalle zeigen beim

Erhitzen ein analoges Verhalten. Um jedoch grössere Mengen von Sauerstoff darzustellen, benutzt man das Quecksilberoxyd nicht, da es theuer ist und nur 7,4 Proc. Sauerstoff enthält.

Die beste Methode zur Darstellung des Sauerstoffes ist die Zersetzung des chlorsauren Kaliums (Kaliumchlorat), $KClO_3$, das beim Erhitzen vollständig in Kaliumchlorid, KCl, und Sauerstoff, von dem es 39,14 Proc. enthält, zerfällt. Den Apparat, der dazu dient, zeigt Fig. 77. Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu einer klaren Flüssigkeit, welche bis zu gegen 350° erhitzt werden muss, ehe die Gasentwickelung anfängt; nach einiger Zeit wird die Masse dickflüssig und erstarrt endlich. Der Vorgang ist hierbei folgender: ein Theil des Chlorates zerfällt wie oben angegeben, aber ein Theil des freiwerdenden Sauerstoffes oxydirt das noch vorhandene Chlorat zu Kaliumperchlorat, $KClO_4$:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Wenn man dann stärker erhitzt, so zerlegt sich das Perchlorat auch in Kaliumchlorid und Sauerstoff.

Mischt man das chlorsaure Kalium mit etwas Braunstein oder Eisen- oder Kupferoxyd, so giebt es all seinen Sauerstoff bei einer so niederen Temperatur ab, dass das Salz nicht zum Schmelzen kommt.

Eine befriedigende Erklärung für diese Thatsache fehlt noch; am wahrscheinlichsten ist die folgende: die oben erwähnten Oxyde, sowie andere, welche dieselbe Wirkung hervorbringen, sind alle fähig, sich höher zu oxydiren, aber diese höheren Oxyde zerfallen wieder leicht in Sauerstoff und das niedere Oxyd, welches letztere so die Rolle eines Sauerstoffträgers zu spielen scheint oder sich abwechselnd rasch mit dem freiwerdenden Sauerstoff vereinigt und sich wieder davon trennt. Auch Platinschwamm (fein vertheiltes Platin) befördert auf gleiche Weise die Entwickelung des Sauerstoffes; hier kann allerdings keine Oxydation stattfinden, aber das Metall absorbirt oder verdichtet Sauerstoff sehr leicht auf seiner Oberfläche und kann so ähnlich wie die Oxyde wirken.

Wenn man in geschmolzenes chlorsaures Kalium gepulverten Braunstein wirft, so tritt eine so heftige Entwickelung von Sauerstoff ein, dass die Masse ausserordentlich aufschwillt und zum Theil aus dem Gefässe geschleudert wird.

(118) Um Sauerstoff in grösseren Mengen darzustellen, erhitzt man das Gemisch von Braunstein und Kaliumchlorat in einem Kupfergefässe *a*, Fig. 78 (a. f. S.), und wäscht das Gas mit Natronlauge in der Flasche *b*, weil der mit Hülfe von Braunstein dargestellte Sauerstoff fast immer Kohlensäure, welche von Staub und anderen organischen Materien herstammt, und auch gewöhnlich eine Spur von Chlor enthält.

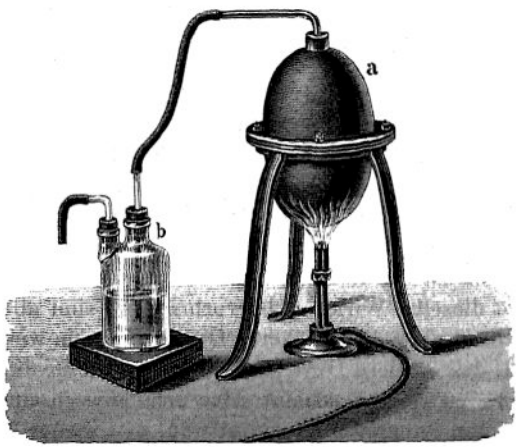
Der käufliche gepulverte Braunstein enthält manchmal Kienruss oder Kohlenstaub als zufällige oder absichtliche Verfälschung. Er-

hitzt man solchen mit Kaliumchlorat, so kann, wenn der Zusatz nicht zu gering ist, eine heftige Explosion eintreten. Man thut daher wohl daran, erst vorher eine kleine Probe mit wenig Kaliumchlorat zu erhitzen.

Wie das chlorsaure Kalium, so verhalten sich auch andere chlorsaure Salze, sowie die der unterchlorigen und chlorigen Säure, die der *Ueberchlorsäure*, *der Bromsäure*, *Ueberbromsäure*, *Jod-* und *Ueberjodsäure*, die salpetersauren und salpetrigsauren Salze; aber dieselben werden nicht zur Darstellung des Sauerstoffes benutzt.

Verschiedene Oxyde, wie Braunstein oder Mangandioxyd, MnO_2, Bleidioxyd, PbO_2, Bariumdioxyd, BaO_2, Chromtrioxyd, CrO_3, und andere verlieren beim Erhitzen einen Theil ihres Sauerstoffes. Früher, als das

Fig. 78.



chlorsaure Kalium noch ein theurer Artikel war, stellte man häufig Sauerstoff dar durch Glühen von Braunstein in einer schmiedeeisernen Flasche, in deren Oeffnung ein Flintenlauf gekittet wurde (Fig. 79). Der Braunstein zerfällt dabei in Sauerstoff und rothes Manganoxyd:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Das Mineral liefert daher, wenn es rein ist (was jedoch selten vorkommt), 12,4 Proc. Sauerstoff.

Wenn die oben erwähnten Oxyde mit Schwefelsäure erhitzt werden, so geben sie ebenfalls Sauerstoff ab; aus Braunstein bildet sich dann Mangansulfat, $MnSO_4$:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O.$$

Hierbei wird also die Hälfte des Sauerstoffes frei.

Will man Chromtrioxyd benutzen, so hat man nicht nöthig, dasselbe erst darzustellen, sondern man erhitzt rothes chromsaures Kalium

(Kaliumdichromat), $K_2Cr_2O_7$, mit Schwefelsäure, wobei saures Kaliumsulfat und Chromtrioxyd entstehen:

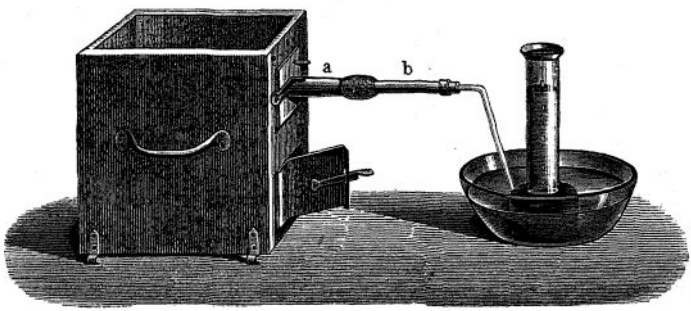
$$K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,HKSO_4 + 2\,CrO_3 + H_2O.$$

Das Chromtrioxyd wird dann durch die Schwefelsäure weiter zerlegt unter Bildung von Chromsulfat, wobei die anfänglich rothe Farbe der Lösung in Grün übergeht:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O + O_3.$$

(119) Chlorkalk, dessen bleichende Verbindung unterchlorigsaures Calcium, CaO_2Cl_2, ist, giebt nicht bloss beim Erhitzen Sauerstoff ab, sondern auch, wenn man seine Lösung mit gewissen Oxyden erwärmt (Mitscherlich, 1843; Fleitmann, 1865). Um Sauerstoff auf diese Weise darzustellen, muss man eine concentrirte klare Lösung anwenden, da eine nicht filtrirte stets überschäumt. Man setzt zu der Flüssigkeit einige Tropfen Kobaltchloridlösung, aus welcher durch den

Fig. 79.



vorhandenen Kalk Kobaltoxyd gefällt wird. Bei 80° fängt eine schnelle, aber regelmässige Entwickelung von Sauerstoff an. Kupferoxyd wirkt ebenso, und diese Thatsache kann wohl als Bestätigung dienen für die Richtigkeit der oben gegebenen Erklärung für die Einwirkung solcher Oxyde auf chlorsaures Kalium. In diesem Falle kann man nämlich nachweisen, dass wirklich sich höhere Oxyde bilden, welche aber unbeständig sind und leicht Sauerstoff abgeben; der Vorgang wird daher durch die folgenden Gleichungen dargestellt:

1) $CaCl_2O_2 + 4\,CoO = CaCl_2 + 2\,Co_2O_3$,
2) $2\,Co_2O_3 = 4\,CoO + O_2$.

Anstatt der filtrirten Lösung kann man einen dicken Chlorkalkbrei anwenden, auf den man etwas Paraffin bringt, welches schmilzt und das Ueberschäumen verhindert. Die soeben beschriebene Reaction kann als lehrreicher Vorlesungsversuch benutzt werden, um zu demonstriren, dass Kalk, oder andere alkalische Oxyde, Sauerstoff enthalten. Zu dem Zwecke leitet man Chlor in einen Kolben, welcher kochende Kalkmilch (Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, mit Wasser) enthält, zu der

man etwas salpetersaures Kupfer gesetzt hat, um Kupferoxyd zu bilden. So schnell das grüne Chlor eintritt, so schnell entweicht farbloser Sauerstoff. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2 + H_2O + O.$$

Für je zwei Raumtheile Chlor erhält man folglich einen Raumtheil Sauerstoff.

(120) Um Sauerstoff im Grossen darzustellen, sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, von denen folgende erwähnt werden mögen:

Wenn man einen dünnen Strahl von concentrirter Schwefelsäure in eine mit Ziegelstücken gefüllte glühende Retorte fliessen lässt, so zerfällt die Säure in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff:

$$2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2.$$

Für je 55 g concentrirter Schwefelsäure erhält man 6 Liter Sauerstoff. Um das Schwefeldioxyd zu entfernen, leitet man die Gase durch einen aufrechten Schaft, der mit Koaks gefüllt ist, über welche Wasser fliesst, in dem sich das Schwefeldioxyd löst. Die so erhaltene Lösung kann wieder zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden (H. Deville).

Erhitzt man Aetzbaryt, BaO, zur dunklen Rothgluth in einem Luftstrome, so nimmt er Sauerstoff auf und verwandelt sich in das Dioxyd, BaO_2, welches bei höherer Temperatur wieder in Aetzbaryt und Sauerstoff zerfällt. Erniedrigt man nun die Temperatur und leitet wieder Luft über, so entsteht das Dioxyd, aus dem man dann wieder, wie oben angegeben, Sauerstoff erhalten kann[1]). Diese einfache Methode hat leider den Nachtheil, dass der Aetzbaryt beim längeren Gebrauche die Eigenschaft verliert, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Mangansaures Kalium (Kaliummanganat), K_2MnO_4, giebt, wenn man es mit Wasserdampf erhitzt, Sauerstoff ab und es bilden sich Aetzkali und ein niederes Oxyd des Mangans, welche, wenn sie trocken zusammen an der Luft erhitzt werden, wieder Sauerstoff aufnehmen und Kaliummanganat bilden, so dass dieselben Materialien wiederholt gebraucht werden können (Tessié du Motay).

(121) Eigenschaften. Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches 1,10563 Mal schwerer als Luft und 15,96 Mal schwerer als Wasserstoff ist. Nach den genauen Bestimmungen von Regnault wiegt 1 Liter unter dem Breitengrade von Paris bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck 1,43028 g.

Er wurde zuerst von Pictet und Cailletet im December 1877 zu einer Flüssigkeit verdichtet, wobei sie die Seite 64 beschriebenen Methoden benutzten. Der Erstere beschreibt seinen Versuch, welchen er am 22. December anstellte, wie folgt:

---

[1]) Boussingault, Ann. Chim. Phys. [3] 35, 5.

9 Uhr Morgens. Die Pumpen für Verdampfung und Verdichtung des Schwefeldioxydes wurden in Bewegung gesetzt.

9 Uhr 30. Die Temperatur der oberen Röhre war auf — 55° gesunken, die Pumpen für das Kohlendioxyd fingen nun an zu arbeiten.

10 Uhr 40. Temperatur in den Röhren — 60°; Druck 5 Atmosphären; es hatten sich 800 Liter Kohlendioxyd verdichtet.

11 Uhr. Das schmiedeeiserne Gefäss, welches Kaliumchlorat enthielt, wurde erhitzt.

11 Uhr 15. Die Temperatur des Kohlendioxyds war auf — 130° gesunken, und der Sauerstoff war unter einem Drucke von 5 Atmosphären. Die Temperatur blieb nun constant; der Druck stieg erst und fing dann wieder an zu fallen, wie folgende Tabelle zeigt:

Zeit	Druck in Atmosphären	Zeit	Druck in Atmosphären
12,10	50	12,42	526
12,36	100	12,44	525
12,37	200	1,0	471
12,38	460	1,5	475
12,40	525		

Der Druck blieb nun constant, indem sich die Röhre mit flüssigem Sauerstoff gefüllt hatte. Als der Schraubenhahn geöffnet wurde, strömte die Flüssigkeit als glänzender Strahl mit grosser Gewalt aus; ihn umgab ein Nebel, der jedenfalls aus fein vertheiltem, festem Sauerstoffe bestand. Ein Stück glühende Holzkohle in den Strahl gehalten, verbrannte mit furchtbarer Heftigkeit.

Wroblewski verdichtete Sauerstoff, indem er ihn in einer gebogenen Röhre einem starken Drucke unterwarf und durch Verdampfung von flüssigem Aethylen abkühlte. Sein kritischer Druck ist etwa 80 Atmosphären und seine kritische Temperatur — 115°. Sein Siedepunkt ist — 184°, welchen Wroblewski mittelst einer thermoelektrischen Säule und eines empfindlichen Galvanometers bestimmte [1]).

Aus theoretischen Gründen hatte Dumas früher angenommen, dass Sauerstoff und Schwefel gleiche Atomvolumina haben müssen, und da der Schwefel das specifische Gewicht 2 hat, so sollte das des Sauerstoffes 1 sein. Pictet fand nun, dass 45,467 g flüssiger Sauerstoff einen Raum von 46,25 ccm einnehmen. Wroblewski aber fand, dass er das specifische Gewicht 0,899 hat, während Olszewski es bei — 139° = 0,8737 und bei — 129,5 = 0,7555 fand, woraus sich der Ausdehnungscoëfficient 0,01706 ergiebt. Zur Verflüssigung des Sauer-

[1]) Compt. rend. 97, 309; 98, 987.

stoffes benutzte der Letztere eine längliche Glaskugel von 1,4 ccm Inhalt, an welche eine dicke Thermometerröhre angeschmolzen war. Die Kugel wurde in flüssiges Aethylen eingetaucht, dessen Temperatur mittelst einer Luftpumpe auf -139^0 erniedrigt werden konnte; sie stand mit einer schmiedeeisernen Flasche in Verbindung, welche Sauerstoff unter dem Drucke von 50 Atmosphären enthielt, sowie mit einem Luftmanometer und mit dem oberen Ende einer graduirten und in Wasser eingetauchten Glasglocke. Nachdem sie luftleer war, wurde der Hahn der Flasche geöffnet, worauf sie sich langsam mit flüssigem Sauerstoff füllte. Der Hahn wurde dann geschlossen, die Temperatur und der Druck bestimmt und der Sauerstoff dann in die Glasglocke abgelassen, wo er als Gas dem Volum nach bestimmt wurde [1]).

Sauerstoff ist ziemlich löslich in Wasser; 1 ccm löst 0,04114 ccm Sauerstoff bei Normaltemperatur und unter dem Normaldrucke. Bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit ab und diese Abnahme wird durch die Formel ausgedrückt:

$$c = 0{,}04115 - 0{,}0010899\,t + 0{,}000022563\,t^2.$$

Gewisse Metalle absorbiren ebenfalls im geschmolzenen Zustande Sauerstoff; besonders thut es das Silber, welches beim Erkalten das Gas wieder plötzlich abgiebt und so die Erscheinung eintritt, welche man das „Spratzen“ des Silbers nennt.

Da der Sauerstoff der Bestandtheil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen natürlich in reinem Sauerstoffe alle brennbaren Körper viel schneller und mit grösserem Glanze. Ein glühender Holzspan oder eine glimmende Kerze entzünden sich in dem Gase augenblicklich wieder mit schwacher Explosion und brennen mit leuchtender Flamme, und Metalle, wie Eisen, die sich beim Glühen an der Luft nur langsam oxydiren, verbrennen lebhaft beim Erhitzen in Sauerstoff.

(122) Die folgenden Versuche werden in der Vorlesung gezeigt, um diese Eigenschaften des Sauerstoffes zu erläutern:

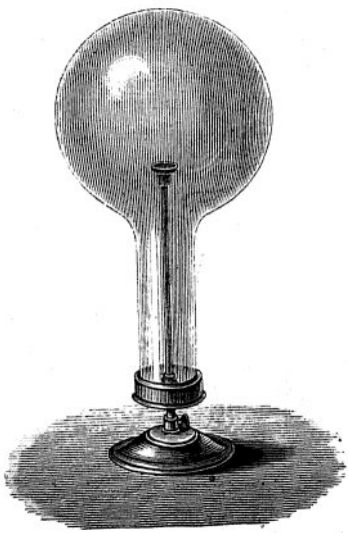
Man taucht das eine Ende eines Bündels dünnen Clavierdrahtes in geschmolzenen Schwefel, zündet ihn an und bringt den Draht in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche; das Eisen entzündet sich bald und verbrennt mit glänzendem Funkensprühen zu dem schwarzen Oxyde Fe_3O_4, welches in glühenden Tropfen herunterfällt, weshalb der Boden der Flasche mit etwas Wasser bedeckt sein muss. Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch schön zeigen, wenn man Sauerstoff in eine Weingeist- oder Gasflamme bläst und eine Uhrfeder hineinhält; besonders prächtig wird aber die Erscheinung, wenn man eine Gasbläserflamme benutzt, dieselbe mit Sauerstoff anfacht und sie auf einen Haufen kleiner Nägel, die auf einem Ziegelsteine liegen, leitet.

---

[1]) Monatsh. Chem. 5, 124.

Schwefel verbrennt in Sauerstoff mit einer prachtvoll hellblauen Flamme zu farblosem Schwefeldioxydgas, SO_2. Am besten stellt man den Versuch so an, dass man den Schwefel in ein kleines Becherchen von Eisen, Fig. 80, bringt, welches mit einem aufrechten dicken Eisendraht auf einem schweren eisernen Fusse, der durchlöchert ist, ruht. Dieses Gestell setzt man in eine kleine Schüssel, in welche man Wasser giesst. Man zündet dann den Schwefel an und stülpt darüber einen grossen mit Sauerstoff gefüllten Kolben, dessen Hals so weit abgesprengt ist, dass der Metallbecher unter dem Centrum des Ballons sich befindet. Man vermeidet so, dass das Glas durch die starke Wärmeentwickelung platzt.

Fig. 80.



Auf dieselbe Weise entzündet man Phosphor, welcher mit prachtvoll glänzend weisser Flamme, die fast so blendend wie das Sonnenlicht ist, zu festem, weissem Phosphorpentoxyd, P_2O_5, verbrennt.

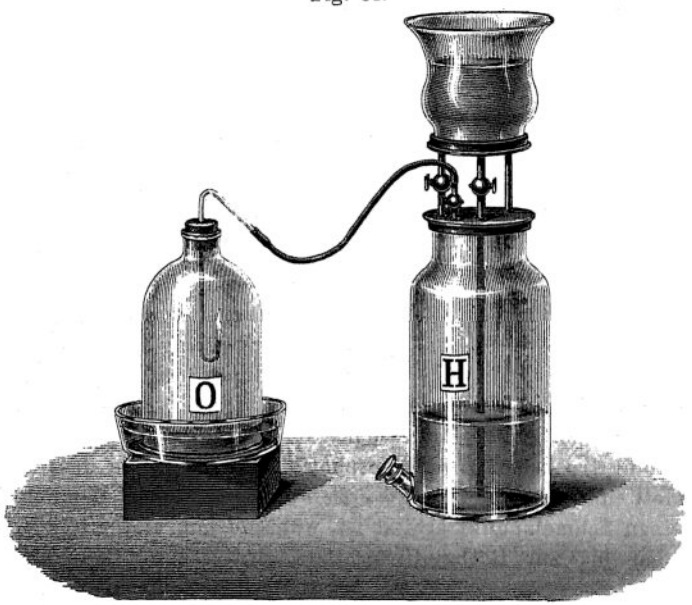
Versuche von Dixon haben die merkwürdige Thatsache ergeben, dass in vollkommen trockenem Sauerstoffe die Verbrennung viel schwieriger stattfindet, als in solchem, welcher eine Spur Feuchtigkeit enthält. So kann man in dem absolut trockenen Gase Phosphor destilliren, ohne dass er sich entzündet, und Schwefel fängt erst Feuer, wenn er ziemlich hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist, während fein vertheilter Kohlenstoff sogar bis zur Rothgluth erhitzt werden kann, ohne zu verbrennen.

(123) Der Sauerstoff wird gewöhnlich als Unterhalter der Verbrennung bezeichnet, und die Körper, welche sich damit vereinigen, nennt man verbrennlich. Diese Ausdrücke sind aber nur relativ richtig; denn während der Wasserstoff in der Luft oder in einer Atmosphäre von Sauerstoff verbrennlich ist, wird derselbe zum Erhalter der Verbrennung, wenn man Sauerstoff in einer Wasserstoffatmosphäre entzündet. Dieses wird durch folgende Versuche bewiesen. Die Glasglocke, Fig. 81 (a. f. S.), wird mit Sauerstoff gefüllt, und dann befestigt man im Tubulus die Kautschukröhre, an deren Ende eine Metallspitze befestigt ist, aus der brennender Wasserstoff aus dem Gasometer ausströmt, und man sieht dann den Wasserstoff im Sauerstoffe verbrennen. Man nimmt dann eine ähnliche Röhre, welche mit einem Gasometer, der Sauerstoff enthält, in Verbindung steht, und bringt dieselbe an die

mit Wasserstoff gefüllte Glocke, Fig. 82, zündet denselben, sowie man die Röhre einführt, an und drückt den Stopfen ein. Der Sauerstoff entzündet sich; die so erzeugte Flamme lässt sich durchaus nicht von der anderen unterscheiden.

Viele Körper, welche beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff sich unter Entwickelung von Licht und Wärme mit dem letzteren vereinigen, oxydiren sich auch schon mehr oder weniger langsam bei gewöhnlicher Temperatur. So verbindet sich der gewöhnliche Phosphor so leicht mit Sauerstoff, dass man ihn unter Wasser aufbewahren muss; Eisen und andere Metalle rosten, Holz und andere organische Körper vermodern an der Luft, indem sie sich oxydiren. Bei einer

Fig. 81.



solchen langsamen Oxydation entstehen gewöhnlich andere Producte, als wenn dieselbe von Verbrennungserscheinungen begleitet ist.

Gewisse Metalle, namentlich aber Platin, haben die Eigenschaft, Sauerstoff auf ihrer Oberfläche zu verdichten und die Menge desselben ist, wenn das Metall fein vertheilt ist, so bedeutend, dass, wenn man ein brennbares Gas auf Platinschwamm leitet, dasselbe sich entzündet, wie man es in Döbereiner's Zündmaschine sieht. Auch Leuchtgas lässt sich so entzünden; leitet man es auf Platinschwamm, so wird er erst rothglühend, und bald wird die Temperatur so hoch, dass das Gas sich entzündet.

Hält man eine zur dunkeln Rothgluth erhitzte Spirale von Platindraht über etwas Weingeist, der in einem Becherglase enthalten ist, so

fährt der Draht fort zu glühen, indem die Weingeistdämpfe langsam verbrennen, wobei so viel Hitze entwickelt wird, dass das Metall hellrothglühend wird, aber nicht genug, um den Weingeist zu entzünden. Der Weingeist hat die Formel C_2H_6O und wenn er unter Flamme verbrennt, wird er zu Wasser und geruchlosem Kohlendioxyd (Kohlensäure) oxydirt; bei der eben beschriebenen langsamen Verbrennung aber tritt ein starker, erstickender Geruch auf, indem sich Aldehyd, C_2H_4O, und Wasser bilden.

(124) Metalle, welche sich leicht mit Sauerstoff verbinden, nehmen denselben, wenn sie äusserst fein zertheilt sind, an der Luft so begierig auf, dass sie unter Glühen verbrennen. Man nennt solche Körper

Fig. 82.

Pyrophore; einen guten Pyrophor erhält man, wenn weinsaures Blei in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre gelinde erhitzt wird. Wenn die ganze Masse schwarz geworden ist, schmilzt man das andere Ende der Röhre zu, öffnet sie nach dem Erkalten und schüttet das schwarze Pulver aus, welches dann lebhaft verglimmt. Dasselbe besteht nämlich aus einem innigen Gemisch von äusserst fein vertheiltem Blei und Kohle. In ähnlicher Weise kann man die gefällten Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts in einem Wasserstoffstrome bei gelinder Hitze zu den Metallen reduciren; das feine Pulver, das man dann erhält, ist ebenfalls pyrophorisch.

Die Erklärung dafür scheint zu sein, dass die Oberfläche, welche diese fein vertheilten Metalle der Luft darbieten, so gross ist im Ver-

hältniss zu ihrer Masse, dass die Oxydation, welche, wenn sie compact sind, nur an der Oberfläche langsam stattfindet, jetzt so rasch vor sich geht, dass die Masse sich zum Glühen erhitzt.

Baumwollabfälle oder wollene Lumpen, wenn sie mit Oel getränkt sind, entzünden sich ebenfalls häufig von selbst und geben daher oft Anlass zu Feuersbrünsten in Fabriken und auf Schiffen; das Oel absorbirt sehr begierig Sauerstoff, und dies findet, wenn es eine so grosse Oberfläche der Luft darbietet, so rasch statt, dass eine Verbrennung eintreten kann.

Grosse Heuschober entzünden sich ebenfalls von selbst, wenn das Heu nicht ganz trocken ist, da die Feuchtigkeit die Absorption des Sauerstoffes begünstigt. Auch auf Kohlenschiffen, oder wenn Steinkohlen in grossen Haufen an der Luft liegen, tritt häufig Selbstentzündung ein; hier ist die Ursache gewöhnlich in dem Eisenkies, FeS_2, zu suchen, der fast stets in den Kohlen enthalten ist und sich in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft äusserst rasch zu schwefelsaurem Eisen oxydirt.

Die menschliche Selbstverbrennung, an die früher geglaubt wurde, und welche namentlich bei habituellen Schnapstrinkern vorkommen sollte, gehört in das Bereich der Mythe, wie Liebig in seinen classischen chemischen Briefen klar nachgewiesen hat.

Die Temperatur, zu der ein Körper erhitzt werden muss, um in der Luft oder in Sauerstoff zu verbrennen, ist für verschiedene Körper sehr verschieden. So entzündet sich der Dampf des Schwefelkohlenstoffes schon, wenn man ihn in Berührung mit einem Glasstabe, der auf 149° erhitzt ist, bringt. Leuchtgas kann durch rothglühendes Eisen nicht entzündet werden, während die Entzündungstemperatur des flüssigen Phosphorwasserstoffes und des Zinkäthyls so niedrig ist, dass sie, an die Luft gebracht, sogleich Feuer fangen. Stickstoff dagegen verbindet sich direct mit Sauerstoff nur bei der allerhöchsten Temperatur, welche wir kennen, nämlich der des elektrischen Funkens. Phosphor leuchtet im Dunkeln, da er schon unter 10° eine langsame Verbrennung erleidet; aber um mit Flamme zu verbrennen, muss er auf 60° erhitzt werden. Lässt man ein Stück Phosphor an der Luft liegen, so wird durch die anfangs stattfindende langsame Verbrennung endlich so viel Wärme erzeugt, dass es in Flamme ausbricht.

(125) Die Thatsache, dass ein Gemisch brennbarer Gase eine bestimmte Temperatur erfordert, bei der es sich entzündet, wird am besten illustrirt durch die Sicherheitslampe Humphry Davy's[1]). Das Princip, nach dem die Lampe construirt ist, wird durch folgende Versuche erläutert. Man hält ein Stück Drahtnetz, Fig. 83, welches in einem Quadratcentimeter ungefähr 100 Maschen enthält, über einen Gasbrenner und entzündet das ausströmende Gas oberhalb des Draht-

[1]) Phil. Trans. 1817, p. 45.

netzes. Man kann es dann von der Mündung des Brenners eine ziemliche Strecke entfernen, ohne dass die Flamme durch das Drahtnetz schlägt und das darunter befindliche Gas entzündet. Die Drähte leiten die Wärme so schnell hinweg, dass das auf der unteren Seite des Netzes befindliche Gas unter seiner Entzündungstemperatur bleibt. Drückt man dasselbe Drahtnetz auf eine Gasflamme, so dass unverbranntes Gas durch das Netz entweicht, so entzündet sich das Gas ebenfalls anfänglich nicht, aber sowie das Netz stark glüht, schlägt die Flamme durch.

Wenn man eine Spirale von dickem Kupferdraht über eine kleine Flamme hält, so wird sie so rasch abgekühlt, dass sie erlischt, was aber nicht stattfindet, wenn man vorher den Draht stark erhitzt.

Davy's Sicherheitslampe besteht aus einer kleinen Oellampe, welche in einem Käfig von Drahtnetz steckt, Fig. 84 und 85, so dass

Fig. 83.

Fig. 84.

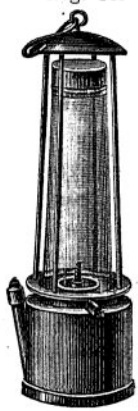
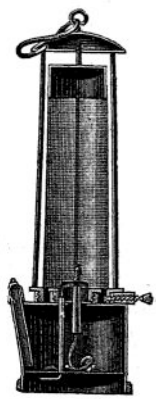


Fig. 85.



die Verbrennungsproducte in die Luft entweichen können, aber die Flamme nicht durchschlagen kann. Hält man eine solche Lampe in ein explodirendes Gemisch von Grubengas, CH_4, und Luft, so entzündet sich dasselbe nicht ausserhalb der Lampe, sondern das durch das Netz eindringende Gas verbrennt innerhalb des Netzes. Durch diese Verbrennung kann aber zuletzt so viel Hitze entwickelt werden, dass die Drähte ins Glühen kommen, besonders wenn Zug vorhanden ist, der die Flamme an das Drahtnetz bläst, und dann kann die Flamme durchschlagen und das Gas entzünden. Die Vernachlässigung dieser einfachen Vorsicht hat schon schwere Unglücksfälle herbeigeführt, welche aber, wie es scheint, auch manchmal dadurch veranlasst werden, dass in einem von schlagenden Wettern freien Theile einer Kohlengrube Sprengungen vorgenommen werden, und die heftige Lufterschütterung, wenn sie sich auf eine Stelle fortpflanzt, wo Grubengas vorhanden ist, die Lichtflamme so heftig durch das Netz treibt, dass sie keine Zeit zum Abkühlen hat.

(126) Flammentemperatur. Nicht nur Flammen verschiedener Art, sondern die einzelnen Theile derselben Flamme haben eine sehr wechselnde Temperatur. Bunsen bestimmte die Flammentemperatur einiger Gase und erhielt folgende Ergebnisse:

	In der Luft:	In Sauerstoff:
Wasserstoff	2024°	2844°
Kohlenoxyd	1997°	3003°
Cyangas	3297°	—

Als Bunsen Wasserstoff oder Kohlendioxyd mit der dazu genau erforderlichen Menge von Sauerstoff verbrannte, fand er eine eigenthümliche Thatsache. Wenn die Temperatur dabei auf 2558° bis 3033° stieg, so wurde nur ein Drittel des vorhandenen Wasserstoffes oder Kohlendioxyds verbrannt. Als er aber ein nicht entzündliches Gas in solcher Menge beimischte, dass die Verbrennung zwischen 2471° und 1146° vor sich ging, so verbrannte genau die Hälfte des Wasserstoffes oder Kohlenoxydes.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die Verbrennung eines Gases nicht in der Art vor sich geht, wie man es sich gewöhnlich vorstellt. Während bei 3000° nur ein Drittheil verbrannt wird, verbrennt bei 2000° genau die Hälfte, und um die Gesammtmenge zu verbrennen, muss die Temperatur viel niedriger sein. Dies ist übrigens leicht zu erklären; durch die rasche Verbrennung eines Theiles steigt die Temperatur so hoch, dass der übrige Theil keine Vereinigung mehr eingehen kann, da die Zersetzungstemperatur der entstehenden Verbindung erreicht ist, und diese Gase verhalten sich daher gerade so, wie Quecksilber und Sauerstoff, welche auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, sich zu Quecksilberoxyd vereinigen, welches, wenn stärker erhitzt, wieder in seine Bestandtheile zerlegt wird; das Neue und Bemerkenswerthe ist, dass das Raumverhältniss zwischen dem Verbrannten und dem Unverbrannten ein so einfaches ist und sich bei einer Aenderung der Temperatur nicht stetig, sondern sprungweise ändert.

(127) Das Wesen der Flamme. Eine Flamme ist ein Gas, welches durch einen darin vor sich gehenden chemischen Process zum Selbstleuchten erhitzt wird. Wenn der chemische Vorgang dabei augenblicklich vor sich geht, wie bei einem Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff oder bei der Verbrennung von Pulver oder Schiessbaumwolle, so findet eine Explosion statt, welche durch die bedeutende und äusserst rasch vor sich gehende Ausdehnung der Gase durch die Wärme verursacht wird. Findet aber eine allmälige Vereinigung statt, so erhalten wir eine ruhig brennende Flamme. Das Wesen der Flamme wurde zuerst von Davy untersucht[1]). Er fand, dass die gewöhnliche leuchtende Kerzenflamme aus drei Theilen besteht: aus einem inneren, dunkeln Kegel, der aus unverbranntem Gase besteht, welches sich

[1]) Phil. Trans. 1817, 45 u. 77.

durch die Zersetzung des Fettes oder Wachses bildet; derselbe ist von einem leuchtenden Mantel umgeben, Fig. 86, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet und welcher wieder umgeben ist von der äusseren blauen Hülle, wo vollständige Verbrennung stattfindet. Hält man eine gebogene und an beiden Enden offene Glasröhre in den dunkeln Kegel, Fig. 87, so steigt das unverbrannte Gas darin auf und

Fig. 86.

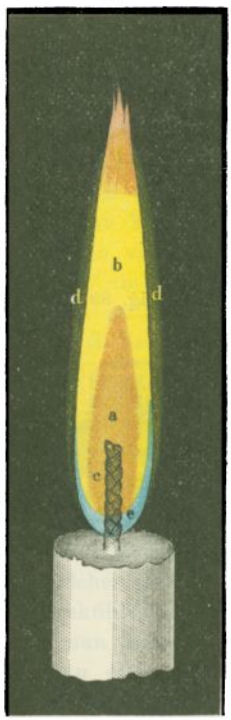
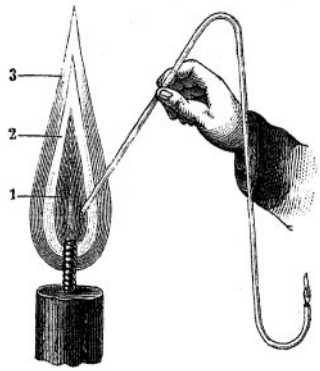


Fig. 87.



lässt sich an dem oberen Ende entzünden. Dass das Innere einer Flamme aus nicht brennendem Gase besteht, lässt sich auch dadurch zeigen, dass man einige Körnchen Schiesspulver auf einen Kork legt und diesen in den Mittelpunkt eines Tellers stellt, auf welchen man Weingeist giesst und ihn anzündet. Das Pulver entzündet sich dann erst, wenn der Weingeist nahezu verbrannt und die Flamme so klein geworden ist, dass das Pulver in die Verbrennungszone gelangt. Bringt man den Kopf eines Zündhölzchens schnell in den dunkeln Theil einer Flamme, so entzündet es sich nicht, während das Holz in der Verbrennungszone verkohlt wird und verbrennt. Wenn man ein Stück Platindraht horizontal in eine Flamme hält, so wird es nur an der Seite des dunkeln Kegels, aber nicht innerhalb desselben glühend.

(128) Die Leuchtkraft einer Flamme ist um so stärker, je höher die Temperatur ist, aber nur bei derselben Art von Flamme, da sie vorzüglich von dem Emissionsvermögen der Lichtstrahlen abhängt, welches die Bestandtheile der Flamme besitzen. Nach dem Gesetze von Kirchhoff ist das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für dieselbe Temperatur das-

selbe; das heisst, ein glühendes Gas verschluckt genau die Strahlen, welche es selbst aussendet und folglich kann eine Flamme, welche für alle Lichtstrahlen durchsichtig ist, selbst nicht leuchtend sein. Bei derselben Temperatur geben starre und flüssige Körper mehr Licht aus als Gase, und specifisch schwerere Gase wiederum mehr als leichtere.

Nach Davy beruht das Leuchten einer gewöhnlichen Flamme darauf, dass sie sehr fein vertheilten Kohlenstoff enthält, welcher durch die Verbrennung des Gases zum Weissglühen erhitzt ist. Hieraus erklärt sich, dass die Flamme des Sumpfgases, CH_4, kaum leuchtend ist, während die des ölbildenden Gases, C_2H_4, hell leuchtet. Das letztere Gas enthält zweimal so viel Kohlenstoff als das erstere, und diese Menge kann nicht sofort verbrennen, da nicht genügend Sauer-

Fig. 88.

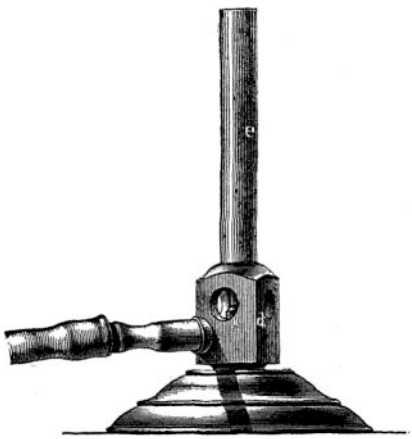
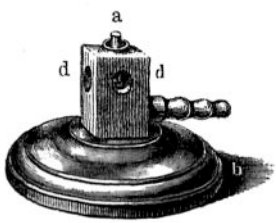


Fig. 89.



stoff in die Flamme gelangt, sondern scheidet sich aus und sendet in weissglühendem Zustande alle Arten von Lichtstrahlen aus.

Diese Ansicht findet eine Bestätigung in verschiedenen Thatsachen. Hält man ein Stück Platindraht in die nicht leuchtende Wasserstoffflamme, so wird es glühend und sendet Licht aus, und hält man eine Porzellanplatte über eine Kerzenflamme, so setzt sich ein schwarzer Ring von Russ ab.

Leitet man Luft in das Innere einer Leuchtgasflamme, so wird dieselbe nichtleuchtend und setzt keinen Russ mehr ab, wie dies die Flamme des Bunsen'schen Brenners zeigt, welcher in jedem Laboratorium im Gebrauche ist. Das Leuchtgas strömt in demselben durch die kleine Oeffnung *a* aus (Fig. 88 und 89) und steigt mit Luft gemischt, welche durch die Löcher *d* eintritt, in der Röhre *e* auf und verbrennt, wenn am oberen Ende angezündet, mit schwach bläulicher Flamme.

Diese Thatsache scheint eine einfache Erklärung darin zu finden, dass der im Innern der Flamme enthaltene Sauerstoff den Kohlenstoff verbrennt, ehe er sich ausscheiden kann; weitere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dass die Erklärung nicht richtig, oder wenigstens nicht genügend ist. Leitet man nämlich statt Luft andere Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure oder Salzsäure ein, so wird die Flamme ebenfalls vollständig entleuchtet (Knapp); dasselbe bewirken Wasserstoff und Kohlenoxyd (Blochmann) und Wasserdampf (Sandow). Leitet man aber das Gasgemisch erst durch eine rothglühende Platinröhre, so wird die Flamme wieder leuchtend [1]).

Wenn es auch unzweifelhaft ist, dass die Gegenwart eines festen Körpers eine nicht leuchtende Flamme zum Leuchten bringt, so kennen wir doch auch Fälle, dass Flammen glänzendes Licht ausgeben können, ohne dass darin feste Körper enthalten sind. Frankland fand, dass, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff unter einem Drucke von 20 Atmosphären verbrennt, man eine hell leuchtende Flamme erhält. Dagegen giebt eine Kerzenflamme auf dem Montblanc viel weniger Licht aus, als im Thale, obwohl in beiden Fällen dasselbe Gewicht der Kerze in derselben Zeit verbrannt wird. Frankland schliesst hieraus, dass dichtere Gase bei niederer Temperatur leuchtender werden, als solche in verdünntem Zustande. Es erscheint jedoch wahrscheinlicher, dass, worauf auch die oben erwähnten Versuche deuten, die Leuchtkraft einer Flamme vorzüglich von der darin herrschenden Temperatur und nicht vom Drucke abhängt; und dieses findet eine Bestätigung darin, dass es äusserst schwierig ist, durch Einleiten von Sauerstoff eine Gasflamme zu entleuchten; dies findet nur dann statt, wenn ein solcher Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, dass die Flamme abgekühlt wird (Wibel).

Wenn man Schwefelkohlenstoffdampf in Stickoxydgas verbrennt, so erhält man ebenfalls eine sehr glänzende Flamme, und doch ist weder ein fester Körper vorhanden, noch bildet sich einer während der Verbrennung. Auch die intensiv glänzenden Flammen, die bei der Verbrennung von Phosphor und Arsenik in Sauerstoff entstehen, können keine festen Theilchen enthalten. Die Oxyde nämlich, welche sich bilden und welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, verflüchtigen sich schon bei einer Temperatur, die niedriger als die der Flamme ist.

(129) Verbindungswärme. Man bezeichnet die Lehre von den Wärmevorgängen, welche chemische Processe begleiten, als Thermochemie. Die grösste Anzahl chemischer Reactionen sind exothermisch, d. h. sie vollziehen sich unter Wärmeentwickelung, während bei endothermischen Reactionen Wärme aufgenommen und absorbirt wird. Bei jeder chemischen Reaction ist die Bildung neuer Körper von einer

[1]) Wibel, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 226.

Aenderung der Energie des Systems begleitet. Wenn 2 g Wasserstoff von 0^0 sich mit 15,96 g Sauerstoff derselben Temperatur verbinden, so vollzieht sich nicht nur die materielle Umwandlung zu 33,3 Liter gemischter Gase in 17,96 g Wasser, sondern es wird hierbei so viel Wärme entwickelt, dass dieselbe im Stande ist, die Temperatur von 68,92 g Wasser von 0^0 um 1^0 zu erhöhen. Man bezeichnet nun die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur von 1 g Wasser bei 0^0 um 1^0 nöthig ist, als kleine Calorie, oder die Wärmemenge, durch welche 1 kg Wasser von 0^0 auf 1^0 erhöht wird, als grosse Calorie. Die bei chemischen Reactionen entwickelte Wärme wird durch diese Einheit gemessen, die Wärmemengen also auf die Atomgewichte in Grammen bezogen. Wir haben früher bereits die Bildung von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff kennen gelernt. Bei der Vereinigung von 19 g Fluor mit 1 g Wasserstoff zu 20 g Fluorwasserstoff werden 37,6 Calorien, bei der Bildung von Chlorwasserstoff (35,36 g Chlor und 1 g Wasserstoff) = 22 Calorien, bei der Vereinigung des Broms mit Wasserstoff (79,75 g Brom und 1 g Wasserstoff) = 8,4 Calorien frei, während zur Bildung von 127,53 Jodwasserstoff (126,53 g Jod und 1 g Wasserstoff) = 6,2 Calorien absorbirt werden (endothermische Reaction).

Zur Messung der Wärmeeinheit, welche durch die chemische Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser bedingt ist, bedient man sich des Calorimeters [1]). Eine Anzahl bezüglicher Versuche ergab als Mittel 68,92 Calorien, welche bei der Bildung von 17,96 g Wasser entwickelt werden.

Setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffes = 15,88 (s. S. 46), vereinigt sich demnach diese Menge mit 2 g Wasserstoff zu 17,88 g Wasser, so berechnet sich die Wärmemenge zu 67,93:

$$\frac{8{,}089\ ^{2}) \times 17{,}88}{2{,}129\ ^{3})} = 67{,}934.$$

Der thermochemische Vorgang der Wasserbildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,H + O = H_2O + 67{,}934\ \text{Cal.},$$

und stellt diese Gleichung die Mengen der reagirenden Substanzen dar. Das Product dieser Reaction besitzt weniger Energie, als die Componenten, vereinigen sich also die gemischten Gase zu flüssigem Wasser, so tritt der Ueberschuss der Energie als Wärme auf. Um das flüssige Wasser in dasselbe Gewicht der gemischten Gase zu

---

[1]) Ueber die Construction und Einzelheiten der Ausführung des Versuches vergleiche Ostwald, Physico-chemische Messungen, Leipzig 1893.

[2]) 8,089 = der Gesammtwärme für 2,129 g Wasser.

[3]) 2,129 = dem Gesammtgewichte des gebildeten Wassers.

regeneriren, muss demselben genau dieselbe Energie zurückgegeben werden oder, allgemein ausgedrückt, die bei der Bildung einer chemischen Verbindung entwickelte oder aufgenommene Wärme ist genau gleich der durch Zersetzung der Substanz in ihre ursprünglichen Bestandtheile absorbirten oder entwickelten Wärme. Wie bereits erwähnt, werden die meisten Substanzen unter Wärmeentwickelung gebildet, während in einigen Fällen Wärme absorbirt wird, so dass in letzterem Falle die entstandene Verbindung mehr Energie besitzt, als die Componenten. Ausser dem bereits erwähnten Falle trifft dies zu bei der Bildung von Kohlenstoffbisulfid (Schwefelkohlenstoff), Chloroxyden und Stickstoffoxyden, ferner bei Ozon u. a. m. Solche Substanzen geben bei ihrer Zersetzung Wärme ab und können folglich Explosionserscheinungen liefern. In solchen Fällen ist die Wärme, welche durch Auflösung eines kleinen Theiles der Substanz in seine Constituenten entwickelt wird, genügend, um die umgebenden Theile zur Zersetzung zu bringen, und es zerfällt alsdann die ganze Masse sehr schnell. So giebt das Chlormonoxyd bei der Zersetzung 17,67 Cal. ab:

$$Cl_2O = 2\,Cl + O + 17{,}67\ Cal.$$

Dasselbe ist eine äusserst unbeständige Verbindung, welche beim Erwärmen oder selbst beim Schütteln heftig explodirt.

(130) Es ist vielfach unmöglich, die Bildungswärme einer Verbindung direct zu bestimmen, in diesen Fällen ist eine indirecte Bestimmung dadurch möglich, dass man die durch eine chemische Reaction entwickelte Wärme aus der Differenz zwischen Anfang- und Endzustand des Systemes berechnet, unabhängig von den Zwischenstufen des Processes. Wenn wir beispielsweise die Wärme ermitteln wollen, welche bei der Bildung einer verdünnten Chlorammoniumlösung aus den beiden Gasen Ammoniak und Chlorwasserstoff entwickelt, so können wir 1) entweder diese beiden Gase sich direct verbinden lassen und das Product in Wasser lösen oder 2) beide Gase für sich in Wasser lösen und die beiden Lösungen mischen. In beiden Fällen beginnen wir mit Ammoniak, Chlorwasserstoffgas und Wasser, und enden mit einer verdünnten Lösung von Chlorammonium; der Wärmeänderungsbetrag ist in beiden Fällen der gleiche. Die Bestimmung der Bildungswärme bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff mag als ein Beispiel der Anwendung dieser indirecten Methode gelten. Wenn Jodwasserstoffsäure, in Wasser gelöst, durch Chlor zersetzt wird, so haben wir die Reaction:

$$HJ\,aq.^{1}) + Cl = HCl\,aq. + J + 26\,000\ cal.^{2}).$$

Bei dieser Reaction ist die Jodwasserstoffsäure zersetzt und Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff verbunden worden, welches in

---

[1]) aq. = Wasser. — [2]) Kleine Calorien.

Wasser gelöst ist. Der zweite Theil dieser Aenderung giebt eine Bildung von 39 000 cal.

$$H + Cl + aq. = HCl\,aq. + 39\,000\ cal.$$

Daraus folgt, dass die bei der Zersetzung der wässerigen Jodwasserstoffsäure in Wasserstoff und Jod absorbirte Wärme 39 000 — 26 000 = 13 000 cal. ist und die Bildungswärme der verdünnten Säure durch eine Entwickelung von 13 000 cal. begleitet wird:

$$H + J + aq. = HJ\,aq. + 13\,000\ cal.$$

Es ist früher gefunden worden, dass die Auflösung von Jodwasserstoffgas die Entwickelung von 19 060 cal. veranlasst, so dass die actuelle Bildung des Gases aus seinen Elementen von einer Wärmeänderung von

$$13\,000 - 19\,060 = -\,606\ cal.$$

begleitet wird. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wird daher unter Absorption dieser Wärmemenge aus ihren Elementen gebildet.

Die thermochemischen Vorgänge sind namentlich von Andrews, Favre u. Silbermann, Jul. Thomsen, Berthelot u. Stohmann studirt worden, welchen wir die Ermittelung der Bildungswärmen der folgenden Verbindungen (in grossen Calorien ausgedrückt) verdanken.

Chlorwasserstoff (gasförmig)	+ 22	Calorien
Bromwasserstoff (desgl.)	+ 8,4	„
Jodwasserstoff (desgl.)	— 6,2	„
Chlormonoxyd (desgl.)	— 17,6	„
Chlorsäure (Lösung)	+ 23,9	„
Bromsäure (desgl.)	+ 12,4	„
Jodsäure (desgl.)	+ 55,7	„
Wasser (gasförmig)	+ 47,2	„
Wasserstoffsuperoxyd (flüssig)	+ 46,6	„
Schwefeldioxyd (gasförmig)	+ 77,6	„
Schwefeltrioxyd (fest)	+ 111,6	„
Ammoniak (gasförmig)	+ 26,7	„
Stickstoffoxydul (desgl.)	— 18	„
Stickstoffoxyd (desgl.)	— 43,3	„
Stickstofftrioxyd (desgl.)	— 65,6	„
Stickstofftetroxyd (desgl.)	— 24,3	„
Salpetrigsäureanhydrid (desgl.)	— 44,6	„
Salpetersäure (Lösung)	+ 27,1	„
Phosphorsäureanhydrid (fest)	+ 363,8	„
Kohlendioxyd	97,6	„
Kohlenoxyd (gasförmig)	+ 67,4	„
Kohlendisulfid (desgl.)	— 25,8	„
Kohlenoxychlorid (desgl.)	+ 55,1	„
Kohlenstofftetrachlorid (desgl.)	+ 20,8	„

Kohlenstoff als Diamant (fest)	+ 100	Calorien
Kohlenstoff als Kohle	+ 103	„
Kaliumhydroxyd (Lösung)	+ 116,8	„
Chlorkalium (desgl.)	+ 101	„
Natriumhydroxyd (desgl.)	+ 112	„
Chlornatrium (desgl.)	+ 96,8	„
Ammoniumhydroxyd (desgl.)	+ 104	„
Schwefelammonium	+ 56,8	„
Eisenoxydul (fest)	+ 68,2	„
Eisenoxyd (desgl.)	+ 191,2	„
Eisendichlorid (desgl.)	+ 100	„
Eisentrichlorid (desgl.)	+ 127,7	„
Manganoxydul (desgl.)	+ 94,8	„
Mangandioxyd (desgl.)	+ 116	„
Mangandichlorid (desgl.)	+ 112	„
Zinkoxyd (desgl.)	+ 85,4	„
Kupferoxydul (desgl.)	+ 40,8	„
Kupferoxyd (desgl.)	+ 37,2	„
Kupferdichlorid (desgl.)	+ 51,6	„
Quecksilberoxydul (desgl.)	+ 42	„
Quecksilberoxyd (desgl.)	+ 30,5	„
Quecksilberchlorür (desgl.)	+ 41,3	„
Quecksilberchlorid (desgl.)	+ 63	„
Silberoxydul	+ 6	„
Chlorsilber	+ 29,4	„
Bromsilber	+ 22,7	„
Jodsilber	+ 13,8	„
Magnesiumchlorid	+ 112	„

Die Oxyde.

(131) Alle Elemente mit Ausnahme des Fluors sind direct oder indirect mit Sauerstoff verbindbar, und man erhält so eine wichtige Classe von Verbindungen, welche Oxyde genannt werden. Verschiedene Elemente bilden mehr als ein Oxyd, und die Eigenschaften derselben sind verschieden je nach der Natur des Elementes oder je nach der Menge von Sauerstoff, welche mit einem und demselben Elemente verbunden ist. Die Oxyde zerfallen in die folgenden drei Classen:

1) Basische Oxyde, wie Kaliumoxyd, K_2O, Bariumoxyd, BaO, Eisenoxyd, Fe_2O_3. Dieselben bilden in Verbindung mit Wasser die sogenannten Hydroxyde, wie Kaliumhydroxyd oder Aetzkali, KOH, Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, Eisenhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$:

$$K_2O + H_2O = 2\,KOH,$$
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2,$$
$$Fe_2O_3 + 3\,H_2O = Fe_2(OH)_6.$$

Die charakteristische Eigenschaft derselben sowie der entsprechenden Oxyde selbst ist, dass sie Säuren neutralisiren und Verbindungen bilden, welche Salze genannt werden.

2) Peroxyde sind solche, welche mehr Sauerstoff enthalten, als die entsprechenden basischen Oxyde und leicht einen Theil ihres Sauerstoffes abgeben. Wenn man sie mit einer Sauerstoffsäure erhitzt, so bilden sie ebenfalls Salze, wobei aber Sauerstoff entweicht. Solche Peroxyde sind Bariumdioxyd, BaO_2, Kaliumtetroxyd, K_2O_4, Mangandioxyd, MnO_2, Bleidioxyd, PbO_2. Auch diese Oxyde können Hydroxyde bilden.

3) Säurebildende Oxyde sind sauerstoffreicher als die vorhergehenden; sie verbinden sich ebenfalls mit Wasser und bilden Hydroxyde, die Säuren genannt werden:

Säurebildende Oxyde	Entsprechende Säuren
Schwefeltrioxyd, SO_3,	Schwefelsäure, H_2SO_4,
Stickstoffpentoxyd, N_2O_5,	Salpetersäure, HNO_3,
Phosphorpentoxyd, P_2O_5,	Phosphorsäure, H_3PO_4.

Der Unterschied zwischen den drei Classen der Oxyde ist nicht ganz scharf; es geht hier wie überall, wenn man classificiren will; die extremsten Glieder lassen sich leicht von einander unterscheiden, wie die starken Basen, welche Alkalien genannt werden, von den kräftigen Säuren; aber andere zeichnen sich dadurch aus, dass sie zugleich schwache Basen und schwache säurebildende Oxyde sind, wie z. B. Aluminiumoxyd, Al_2O_3, Mangandioxyd, MnO_2, Zinndioxyd, SnO_2, u. s. w.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Wassers, welches nach den genauen Bestimmungen von Dumas und Stas in 17,96 Theilen 15,96 Sauerstoff enthält. Diese Zahl findet eine Bestätigung durch Regnault's Ermittelung des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und Wasserstoffes, wonach ersterer 15,96 mal schwerer als der letztere ist.

Ozon oder activer Sauerstoff.

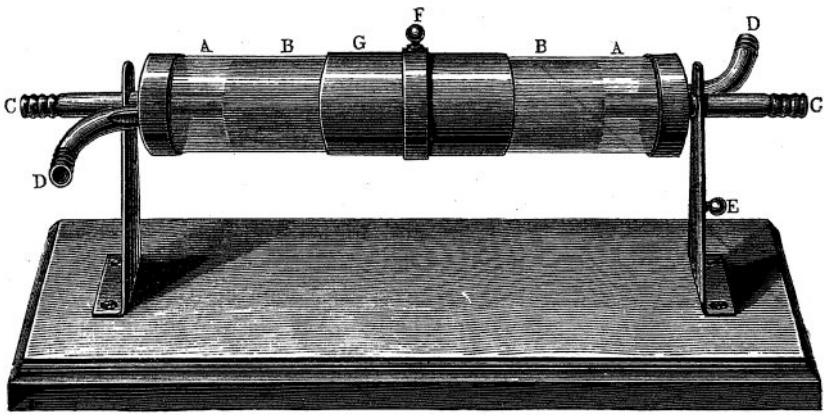
$O_3 = 47{,}88$. Volumgewicht $= 23{,}94$.

(132) Van Marum beobachtete schon im Jahre 1785, dass, wenn elektrische Funken durch Sauerstoff schlagen, das Gas einen eigenthümlichen Geruch annimmt und nun die Eigenschaft besitzt, dem Quecksilber seinen Glanz zu entziehen. Diese Beobachtung wurde jedoch erst im Jahre 1840 von Schönbein weiter verfolgt[1]). Er fand, dass der riechende Körper, den er Ozon nannte (ὄζω, ich rieche), kräftig oxydirend wirkt, und daher die Eigenschaft besitzt, Jod aus Jodkalium frei zu machen. Ozon entsteht nicht nur beim Durchschlagen

[1]) Pogg. Ann. **4**, 616.

von elektrischen Funken durch Luft oder Sauerstoff, sondern auch bei der Elektrolyse des Wassers, wobei er sich mit Sauerstoff am positiven Pole entwickelt, und ferner erhält man denselben Körper, wenn man Phosphor der Luft aussetzt, jedoch so, dass er sich nur langsam oxydiren kann. Das eigentliche Wesen dieses riechenden Körpers war lange Zeit in Dunkel gehüllt; verschiedene Beobachter kamen zu ganz widersprechenden Resultaten. So gelangten Williamson und Baumert, unabhängig von einander, zu dem Schlusse, dass das Ozon ein Oxyd des Wasserstoffes von der Formel H_2O_3 sei, während Marignac und De la Rive, sowie Fremy und Becquerel fanden, dass sich Ozon bildet, wenn man elektrische Funken durch vollständig trockenen Sauerstoff schlagen lässt. Diese so abweichenden Ergebnisse sind dadurch bedingt, dass man bis jetzt Ozon nur in sehr kleinen Mengen erhalten

Fig. 90.

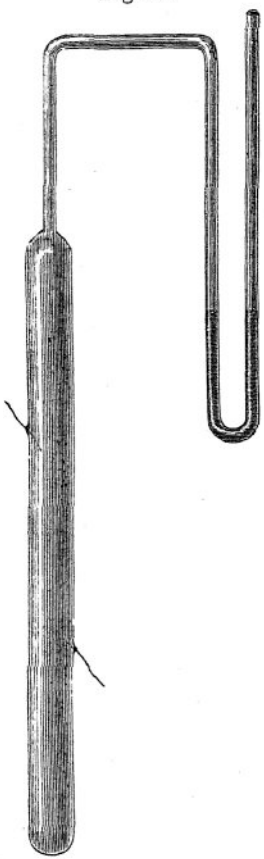


konnte, und die genaue Untersuchung wird noch dadurch weiter erschwert, dass es ein sehr energisch wirkender Körper ist. Weitere sorgfältige Versuche haben jedoch festgestellt, dass das Ozon nichts weiter als ein verdichteter Sauerstoff ist. Zuerst wurde dies von Andrews[1]) nachgewiesen, welcher fand, dass, wenn man eine elektrische Entladung durch eine mit trockenem und reinem Sauerstoff gefüllte Röhre gehen lässt, nur eine sehr kleine Menge von Ozon entsteht. Sorgt man aber dafür, dass es, sobald es sich bildet, von einer Kaliumjodidlösung absorbirt wird, so kann man allmälig allen Sauerstoff in Ozon verwandeln. Die beste Ausbeute an Ozon erhält man, wenn man reinen Sauerstoff durch einen Apparat leitet, welcher in Fig. 90 dargestellt ist. Derselbe besteht aus dem Eisencylinder *BB*, den man abkühlt, indem man durch die Röhre *CC* kaltes Wasser strömen lässt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 97, 371.

Das Eisengefäss ist von einem nur wenig weiteren Glascylinder AA umgeben, und in den engen Zwischenraum wird vermittelst DD der Sauerstoff geleitet. Der äussere Cylinder ist zum Theil bei G mit Stanniol überzogen und verbindet dasselbe bei F und den Eisencylinder bei E mit den Polen der Inductionsspirale. Man erhält so die sogenannte stille Entladung, und es bildet sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Ozon. Leitet man dann den Gasstrom gegen ein Stück Papier, das mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister getränkt ist, so färbt sich dasselbe augenblicklich blau. Andrews und Tait[1]) haben ferner gezeigt, dass bei dieser Bildung von Ozon das Volum des Sauerstoffes sich verkleinert. Sie benutzten dazu den Apparat Fig. 91, der mit reinem Sauerstoff gefüllt wurde und durch welchen sie die stille Entladung gehen liessen, indem einer der Platindrähte mit der Inductionsspirale oder dem Conductor einer Elektrisirmaschine verbunden wurde. Die obere gebogene Röhre enthielt etwas concentrirte Schwefelsäure, auf welche Ozon nicht einwirkt und welche, sobald die Entladung etwas angedauert hatte, nach dem Gefässe zu aufstieg, als ein Zeichen, dass das Volum des Gases sich vermindert hatte. Auf diese Weise gelang es ihnen, eine Volumverminderung von $^1/_{12}$ des Ganzen zu erzielen. Als sie dann das Gas auf 300^0 erhitzten, wurde das gebildete Ozon zerstört und das Gas dehnte sich wieder auf das ursprüngliche Volum aus. Diese Zersetzung des Ozons durch Wärme lässt sich leicht zeigen, indem man ozonhaltigen Sauerstoff durch eine mit einer Gasflamme erhitzte Röhre leitet; das Gas, welches, ehe es in die Röhre eintritt, jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich bläut, hat, nachdem es die Röhre passirt hat, diese Eigenschaft vollständig verloren.

Fig. 91.



(133) Um die Zusammensetzung des Ozons zu ermitteln, brachte Andrews in die Ozonröhre zugeschmolzene Glaskugeln, welche Körper enthielten, die das Ozon zerstören, wie eine Kaliumjodidlösung oder Quecksilber. Nachdem die Bildung des Ozons nicht weiter zunahm, wurde die Kugel durch Schütteln zerbrochen. Das Ozon verschwand,

[1]) Pogg. Ann. **112** (1861), 249.

ohne dass das Gas eine Volumveränderung erlitt, welche auch nicht eintrat, als es nachher auf 300° erhitzt wurde.

Verschiedene ätherische Oele, wie Terpentinöl, Zimmtöl u. s. w., besitzen die Eigenschaft, wie Schönbein fand, Ozon zu absorbiren, ohne es zu zersetzen. Diese Thatsache hat Soret[1]) benutzt, um die Constitution des Ozons festzustellen. Er fand, dass die Volumverminderung, welche durch Absorption in diesen Oelen entsteht, genau zweimal so gross ist, als die Volumvergrösserung, die man beobachtet, wenn Ozon durch Hitze zerstört wird. Das Ozon hat hiernach die Molecularformel O_3 und die Constitutionsformel und bei seiner Bildung verdichten sich drei Raumtheile gewöhnlicher Sauerstoff zu zwei Raumtheilen, welche beim Erhitzen wieder das ursprüngliche Volum annehmen, während wenn Ozon auf Kaliumjodid einwirkt, Folgendes stattfindet:

$$\underbrace{O_3}_{1\text{ Vol.}} + 2\,KJ + H_2O = \underbrace{O_2}_{1\text{ Vol.}} + 2\,KOH + J_2.$$

Soret[2]) bestätigte diese Resultate noch in der Weise, dass er das Diffusionsvermögen des Ozons mit dem von anderen Gasen verglich. Das Diffusionsgesetz der Gase (siehe §. 55) sagt bekanntlich, dass die Schnelligkeit, mit der verschiedene Gase diffundiren, sich umgekehrt verhält, wie die Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte. Er fand nun, dass 227 Raumtheile Chlor in derselben Zeit diffundirten, als 271 Raumtheile Ozon, oder für je einen Raumtheil Ozon diffundirte 0,8376 Chlor, während nach dem obigen Gesetze 0,8212 hätte diffundiren sollen:

$$\sqrt{35{,}37} : \sqrt{23{,}94} = 1 : 0{,}8212.$$

Hiermit war allerdings bewiesen, dass trockener Sauerstoff durch elektrische Entladung in eine allotrope Modification verwandelt wird; aber dies schloss nicht aus, dass der riechende Körper, welcher bei der Elektrolyse des Wassers entsteht, doch ein höheres Oxyd des Wasserstoffes sei. Andrews fand jedoch, dass, wenn man solchen elektrolytischen Sauerstoff vollständig trocknet, wobei er seinen Geruch nicht einbüsst, und ihn dann durch eine heisse Glasröhre leitet, der Geruch sowie die oxydirenden Eigenschaften vollständig verschwinden, ohne dass dabei die geringste Spur von Feuchtigkeit entsteht, was der Fall sein müsste, wenn der betreffende Körper Wasserstoff enthielte.

(134) Die Frage, ob Ozon in der Atmosphäre enthalten ist oder nicht, darf jetzt als entschieden betrachtet werden. Schönbein hatte schon beobachtet, dass die Luft häufig einen Körper enthält, welcher,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 148. — [2]) Ann. Chim. Phys. [4] 13, 257.

wie das Ozon, die Eigenschaft hat, jodkaliumhaltiges Stärkepapier zu bläuen. Das brauchte aber nicht Ozon zu sein, denn dieselbe Wirkung bringen Chlor und die höheren Oxyde des Stickstoffes hervor, und die letzteren sind nachweislich zuweilen in der Luft vorhanden; denn sie entstehen, wenn elektrische Funken durch Luft schlagen und bilden sich daher bei Gewittern. Andrews[1]) hat aber gezeigt, dass, wenn man Luft, die als ozonhaltig betrachtet wird, durch eine erhitzte Röhre leitet, sie die Eigenschaft verliert, das Reagenzpapier blau zu färben, und dasselbe findet statt, wenn man Luft, welcher etwas Ozon beigemischt ist, ebenso behandelt. Fügt man aber zu nicht ozonhaltiger Luft kleine Mengen von Chlor oder von den höheren Oxyden des Stickstoffes, so behält sie auch nach dem Erhitzen die Eigenschaft bei, das Papier zu bläuen. Houzeau hat ferner gefunden, dass, wenn man eine neutrale Lösung von Kaliumjodid durch Ozon zersetzt, die Flüssigkeit durch Bildung von Aetzkali eine alkalische Reaction annimmt, was bei der Einwirkung von Chlor oder den Oxyden des Stickstoffes nicht stattfinden kann, und da der in der Atmosphäre enthaltene oxydirende Körper ebenfalls Kaliumjodid alkalisch macht, so muss er Ozon sein.

Die Menge von Ozon, welche in der Luft enthalten ist, wechselt sehr und ist immer äusserst gering. Um dieselbe zu bestimmen, leitete Zenger 100 Liter Luft durch eine verdünnte Lösung von Jodwasserstoff und fand, dass das freigewordene Jod 0,001 bis 0,002 mg Ozon entsprach[2]). Hierbei aber bleibt unentschieden, ob das Jod wirklich durch Ozon und nicht durch andere in der Luft enthaltende oxydirende Körper frei gemacht wurde. Gewöhnlich benutzt man zur Bestimmung des Ozons Papierstreifen, die mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister getränkt sind und schliesst aus der verschieden helleren oder tieferen Bläuung auf die Menge des vorhandenen Ozons; aber auch hier bleibt es ungewiss, ob die Farbe nicht durch Oxyde des Stickstoffes hervorgerufen wurde. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat Böttger vorgeschlagen, Papier anzuwenden, welches mit einer Lösung von Thalliumoxyd getränkt ist, das von den Oxyden des Stickstoffes nicht verändert wird, während Ozon es braun färbt durch Bildung von Thalliumtrioxyd.

Die Luft grösserer Städte enthält gewöhnlich kein Ozon, da etwa vorhandenes sofort zerstört wird, entweder, indem es die stets vorhandenen organischen Stoffe, oder das durch Verbrennung von Steinkohlen entstandene Schwefeldioxyd oxydirt. Dagegen ist in der Landluft stets etwas Ozon vorhanden, besonders die Seeluft ist reich daran. Ozon bildet sich nämlich immer, wenn Wasser rasch verdampft, wie v. Gorup-Besanez[3]) nachgewiesen hat, und man kann es

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 125. — [2]) Wien. Akad. Ber. 24, 78. — [3]) Ann. Chem. 161, 232.

in der Seeluft und in der Nähe von Gradirwerken durch den Geruch erkennen. Die Hauptmenge des atmosphärischen Ozons scheint aus solchen Quellen zu stammen und nicht, wie man früher glaubte, durch atmosphärische elektrische Entladungen.

Ozon bildet sich auch, wie schon erwähnt, bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Terpentinöl und verschiedener anderer ätherischer Oele. Mischt man starke Schwefelsäure mit trockenem, übermangansaurem Kalium oder mit Baryumdioxyd, so entwickelt sich Sauerstoff, welcher ebenfalls viel Ozon enthält.

(135) Eigenschaften. Aus dem Vorhergehenden ist schon ersichtlich, dass Ozon ein Gas ist, welches einen eigenthümlichen Geruch besitzt, welcher etwas an den von sehr verdünntem Chlor erinnert. Wenn es nicht zu verdünnt ist, greift es die Schleimhäute heftig an und sein Einathmen bewirkt Entzündung derselben und selbst Blutspeien. Es wirkt kräftig oxydirend und viele organische Körper, sowie verschiedene Nichtmetalle und die meisten Metalle werden von ihm angegriffen; besonders eigenthümlich ist seine Wirkung auf Quecksilber, welches seinen Glanz einbüsst und sich an das Glas als dünner Spiegel anhängt. Leitet man Aethylen (ölbildendes Gas), C_2H_4, in stark ozonisirten Sauerstoff, so entzündet sich jede eintretende Gasblase unter heftiger Explosion. Das oben erwähnte Gemisch von trockenem, fein gepulvertem Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure oxydirt ebenfalls viele Körper unter Flammenerscheinung, und man kann damit Leuchtgas anzünden. Kühlt man stark ozonisirten Sauerstoff durch verdampfendes Aethylen ab und unterwirft ihn zugleich einem Drucke von 125 Atmosphären, so verdichtet Ozon sich zu einer tief indigoblauen Flüssigkeit, die bei vermindertem Drucke ein blaues Gas giebt, dessen Farbe um so heller wird, je schwächer der Druck ist. Man kann sie aber noch wahrnehmen, wenn man eine Röhre von 1 m Länge mit ozonisirtem Sauerstoff füllt und durch sie auf eine weisse Fläche sieht (Hautefeuille und Chappuis).

Ozon ist etwas in Wasser löslich und theilt demselben seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenschaften mit. Nach Carius lösen sich 4,5 Raumtheile Ozon in 1000 Raumtheilen Wasser. Viel löslicher ist es in gewissen ätherischen Oelen. Schönbein und andere Chemiker nahmen an, dass ausser Ozon noch eine andere allotrope Modification von Sauerstoff existire, welche Antozon genannt wurde und die Eigenschaft haben sollte, sich mit Ozon zu verbinden, wodurch gewöhnlicher Sauerstoff entstehe. Weitere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das sogenannte Antozon Wasserstoffdioxyd ist, bei dem Näheres darüber nachzusehen ist.

Wegen seiner oxydirenden Eigenschaften benutzt man Ozon zum Bleichen von vergilbten Kupferstichen, Drucksachen u. s. w., welche man in einem grossen Glasballon aufhängt, auf dessen Boden sich einige Stangen Phosphor befinden, welche halb mit Wasser bedeckt

sind. Das durch elektrische Ladung erzeugte Ozon dient dazu, Weingeist, C_2H_6O, zu Aldehyd, C_2H_4O, zu oxydiren, welcher in der Darstellung von Anilingrün Verwendung findet[1]).

Wasserstoff und Sauerstoff.

Diese Elemente bilden zwei Verbindungen:

Wasserstoffmonoxyd oder Wasser, H_2O,
Wasserstoffdioxyd, H_2O_2,

Wasser, H_2O.

Volumgewicht des Dampfes = 8,98.

(136) Die Geschichte der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers, welches bis zum Ende des letzten Jahrhunderts als einfacher Körper betrachtet wurde, ist schon in der geschichtlichen Einleitung ausführlich besprochen worden. Es ist dort erwähnt, dass Cavendish zuerst zeigte, dass bei der Verbrennung von zwei Raumtheilen Wasserstoff mit einem Raumtheil Sauerstoff nichts als Wasser entsteht; aber in der Phlogistontheorie befangen, legte er diese Resultate unrichtig aus. Die richtige Erklärung wurde 1783 von Lavoisier gegeben, welcher Cavendish's Versuche wiederholte und bestätigte, und die Zusammengesetztheit des Wassers dadurch bewies, dass er wieder Wasserstoff daraus darstellte.

Da der Apparat, welchen Lavoisier[2]) bei diesem Versuche benutzte, von grossem geschichtlichen Interesse ist, so folgt hierbei eine Copie (Fig. 92). Das im Gefässe *a* enthaltene Wasser liess er tropfenweise in die Röhre *ed* fallen, aus der es in den zur Rothgluth erhitzten Flintenlauf *f* floss, wo es zersetzt wurde. Der Sauerstoff verband sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd, und der Wasserstoff und der nicht zersetzte Wasserdampf gingen dann durch die Schlangenröhre *s*, in der sich das Wasser condensirte und in der Flasche ansammelte, während der Wasserstoff in der Glocke *m* aufgefangen wurde.

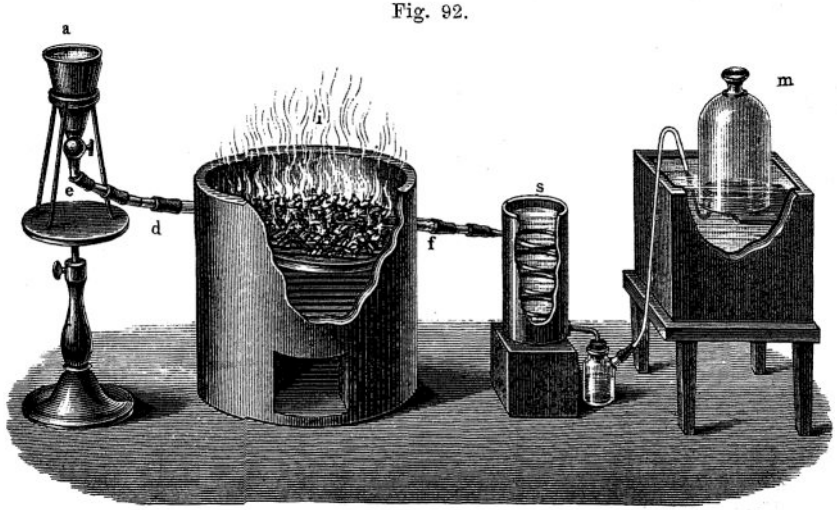
(137) Um die Bildung von Wasser bei der Verbrennung des Wasserstoffes zu zeigen, kann man den Apparat Fig. 93 benutzen. Der durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoff, der aus der Spitze der Röhre ausströmt, wird angezündet und über die Flamme eine Glasglocke gehalten, welche rasch mit Thau beschlägt, der sich bald in Tropfen ansammelt und an den Wänden herabfliesst. Fängt man die Flüssigkeit auf, so kann man sich leicht überzeugen, dass sie reines Wasser ist.

---

[1]) Ueber weitere Verwendung des Ozons in der Technik vergl. Krüger, Elektrochem. Zeitschrift, 1894, Juniheft. — [2]) Mémoire par M. M. Meusnier et Lavoisier. Mémoires de l'Acad. des. Sciences, année 1781, p. 269.

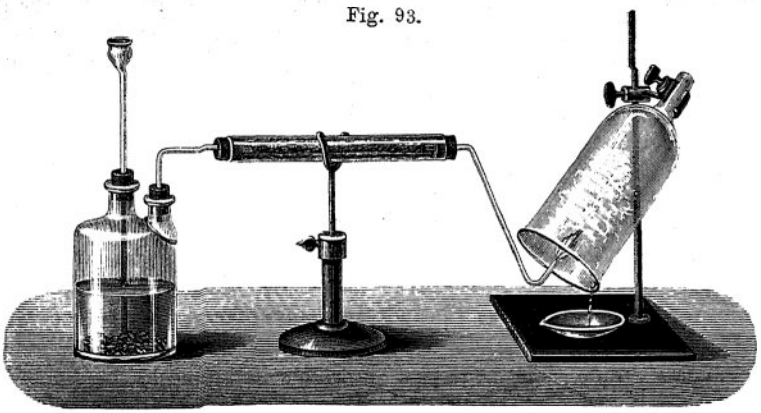
Sehr einfach lässt sich die Bildung von Wasser mit dem von Wöhler construirten Apparate veranschaulichen, Fig. 94 (a. f. S.). Derselbe besteht aus einem Glasbehälter *a*, welcher Wasserstoff enthält und mit einem Chlorcalciumrohr *b* verbunden ist. *c* ist ein Glastrichter,

Fig. 92.



der an die Röhre *d* angeschmolzen ist, und die letztere ist mit dem U-Rohre *e* verbunden, in welchem sich das gebildete Wasser ansammelt. Der Aspirator *f* dient dazu, den nöthigen Zug zu unterhalten.

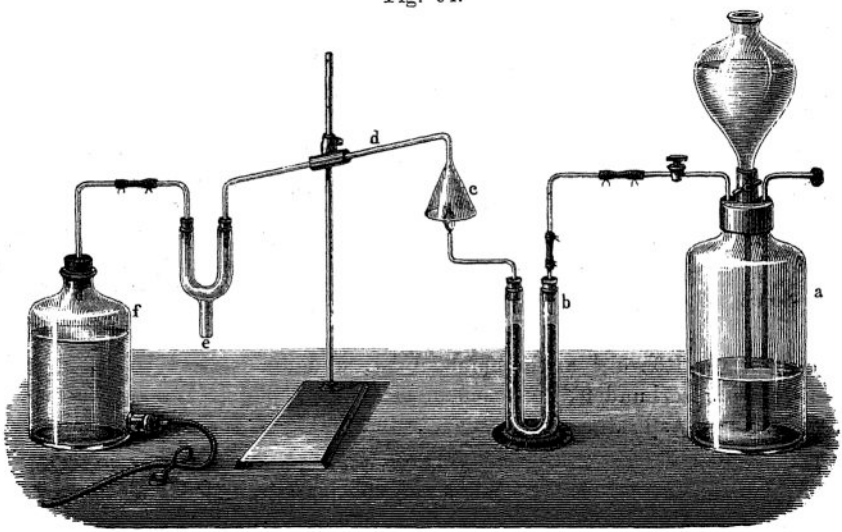
Fig. 93.



Die Wasserstoffflamme unter dem Trichter, welche man aus einer weiten Oeffnung brennen lässt, vergrössert man nach und nach, um das Springen des Trichters zu verhüten. Die Verdichtung des Wassers kann durch das Ausfliessen des Aspirators leicht so regulirt werden, dass sich das Wasser in der U-Röhre vollständig verdichtet.

(138) Cavendish zog aus seinen Versuchen den Schluss, dass bei der Bildung von Wasser für je einen Raumtheil dephlogistisirter Luft zwei Raumtheile brennbare Luft verschwinden, und dieses wurde durch die genauen Versuche von Gay-Lussac und Humboldt[1]) bewiesen. Cavendish gelangte zu diesem Ergebnisse, indem er gemessene Volume seiner Bestandtheile in sein Eudiometer brachte und das Gemisch durch den elektrischen Funken explodiren liess. Dasselbe Princip wird jetzt noch benutzt, um die Zusammensetzung des Wassers wie auch vieler anderer Verbindungen, deren Elemente gasförmig sind, zu bestimmen; aber das heutige Eudiometer ist ein In-

Fig. 94.



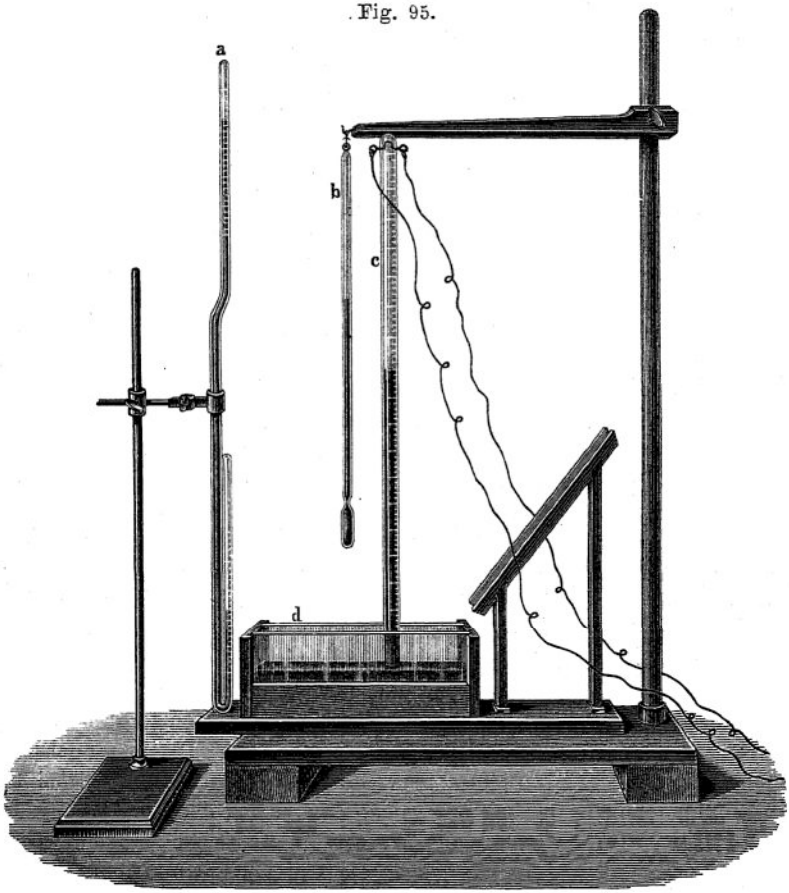
strument, das viel leichter zu handhaben ist und genauere Resultate giebt.

Es besteht aus einer langen Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen und mit einer genauen Millimetereintheilung versehen ist, Fig. 95. Der Rauminhalt, welcher einem jeden Theilstriche entspricht, wird durch Versuche genau ermittelt. Am oberen verschlossenen Ende des Rohres sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche dazu dienen, um Gasgemische durch den elektrischen Funken entzünden zu können. Zum Gebrauch wird die Röhre mit Quecksilber gefüllt, in einer mit Quecksilber gefüllten Wanne umgekehrt und mittelst eines Halters senkrecht aufgestellt; dann lässt man das Gas, das analysirt oder gemessen werden soll, vermittelst einer Gasleitungsröhre eintreten. Durch Ablesung an der Scala erfährt man, welches Volum dasselbe einnimmt, und man hat nun den Druck und die Temperatur

[1]) Journ. phys. 60, 129.

zu bestimmen, um zu finden, welchen Raum es bei 0^0 und einem Drucke von 760 mm einnehmen würde. Die Temperatur wird durch ein genaues Thermometer bestimmt, das in der Nähe des Instrumentes aufgehängt ist, und man liest nicht eher ab, bis dasselbe längere Zeit einen constanten Stand eingenommen hat; um den Druck zu be-

Fig. 95.



stimmen, unter welchem das Gas sich befindet, ist erforderlich, den Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre über dem Quecksilberspiegel in der Wanne abzulesen. Die Ablesungen macht man mit einem Fernrohr, um den Einfluss der Körperwärme möglichst auszuschliessen.

Bei der Berechnung darf man nicht übersehen, die Spannkraft des Wasserdampfes im Eudiometer in Betracht zu ziehen. Die Einzelheiten des Versuches und die Berechnung der Resultate sind im Folgenden gegeben:

Man bringt zuerst in das obere Ende des Eudiometers einen Tropfen Wasser, um sicher zu sein, dass die Gase mit Feuchtigkeit gesättigt werden, da dieses leichter ist, als ein absolut trockenes Gas darzustellen. Dann wird die Röhre mit Quecksilber gefüllt, wobei man sorgsam darauf zu achten hat, dass keine Luftblasen an der Wand hängen bleiben und stülpt das Eudiometer in der Quecksilberwanne um. Man lässt dann eine gewisse Menge von reinem Sauerstoff eintreten und liest, wenn die Temperatur sich ausgeglichen hat, den Barometerstand, sowie die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer und die Temperatur ab und kann daraus leicht das Volum des Sauerstoffes bei 0^0 und den Barometerstand von 760 mm (oder was einfacher ist, unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 1 m) berechnen. Hierbei werden die Quecksilberhöhen ebenfalls auf 0^0 reducirt; zu dem Unterschiede beider, welcher den Gesammtdruck, unter dem das Gas sich befindet, darstellt, muss dann weiter die Tension des Wasserdampfes (für welche Tafeln berechnet sind) hinzuaddirt werden. Darauf fügt man reinen Wasserstoff im Ueberschuss hinzu, um die Heftigkeit der Explosion zu mildern und die Oxydation des Quecksilbers zu verhüten. Das beste Verhältniss ist, wenn das explosive Gemenge von zwei Raumtheilen Wasserstoff und einem Raumtheil Sauerstoff 30 bis 40 Proc. des ganzen Gasgemisches ausmacht.

Sobald die Temperatur sich ausgeglichen hat, liest man das Volum des gemischten Gases ab, und berechnet wieder, wie oben beschrieben ist; dann presst man vermittelst eines Halters das unter dem Quecksilber befindliche offene Ende des Eudiometers gegen eine Kautschukplatte und lässt zwischen den zwei Platindrähten den Funken einer Inductionsspirale überschlagen. Nach der Explosion lässt man vollständig erkalten und bestimmt wieder, mit allen angegebenen Vorsichtsmaassregeln, das Volum des zurückgebliebenen Wasserstoffes, nachdem man natürlich vorher die Kautschukplatte entfernt hat. Das so gefundene Volum, nachdem es auf 0^0 und 1 m Druck reducirt ist, muss dann noch mit 0,0007 vervielfacht und das Product vom beobachteten Volum abgezogen werden, da sich bei der Vereinigung der zwei Gase eine kleine Menge von Wasser bildet, welches einen gewissen Raum einnimmt und daher das Volum der verschwundenen Gase zu gross erscheinen lässt. Für andere nothwendige Correcturen vergleiche man Bunsen's „Gasometrische Methoden".

Das folgende Beispiel möge das oben Erläuterte näher erklären:

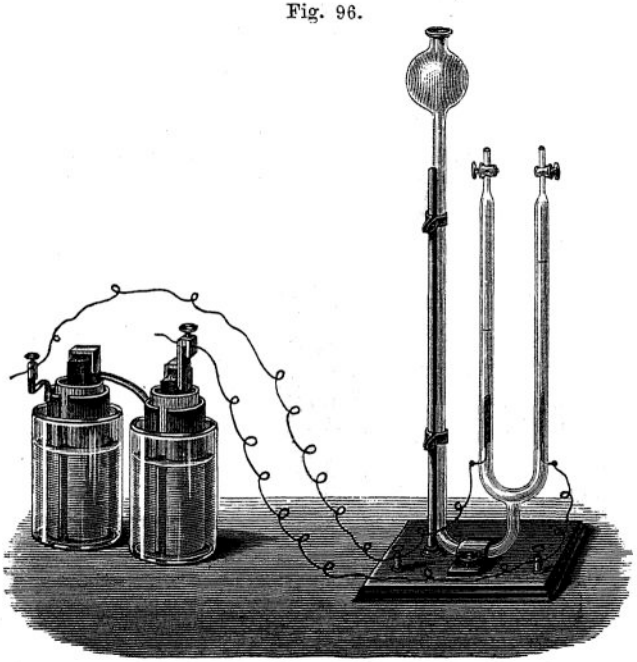
Volum des Sauerstoffes bei 0^0	und	1 m	Quecksilberdruck	95,45,
Volum des Gasgemisches	„	„	„	557,26,
Volum nach der Explosion	„	„	„	271,06.

Es sind folglich 286,20 Raumtheile verschwunden oder für je 95,45 Sauerstoff 190,75 Wasserstoff und demnach für 1 Volum Sauerstoff 1,9963 Volum Wasserstoff.

Eine grosse Reihe solcher Versuche hat nun das Ergebniss geliefert, dass, wenn die zwei Gase sich nicht absolut genau im Verhältniss von 1 zu 2 verbinden, die Abweichung davon nicht mehr als 0,0001 des Gesammtvolums sein kann.

(139) Um die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach in der Vorlesung zu zeigen, benutzt man das Eudiometer, Fig. 96; dasselbe besteht aus einer dreischenkeligen Röhre, deren längerer Schenkel aus einer Kugelröhre besteht und in die U-Röhre einmündet, deren obere Enden durch Glashähne verschlossen werden können. Unten sind zwei Platinelektroden eingeschmolzen, welche durch Drähte mit

Fig. 96.

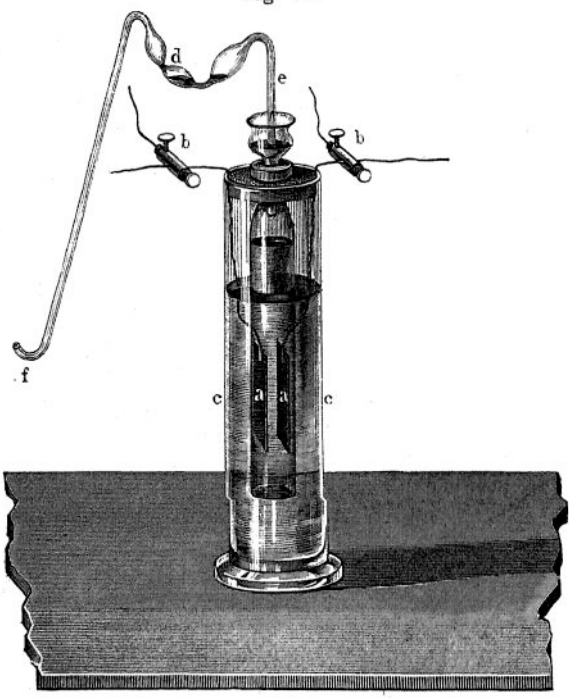


der Batterie in Verbindung gesetzt werden. Der Apparat wird mit Wasser gefüllt, dem man $^1/_{12}$ seines Gewichtes Schwefelsäure zusetzt, um es zu einem besseren Leiter zu machen. Schliesst man nun die Hähne und lässt den galvanischen Strom durch den Apparat gehen, so entwickeln sich Gasblasen an beiden Polen und verdrängen das Wasser, welches in die Kugel emporsteigt. Nach einiger Zeit findet man, dass der am positiven Pole sich entwickelnde Sauerstoff fast genau die Hälfte von dem des Wasserstoffes ist, welcher vom negativen Pole ausgegeben wird; doch ist immer und besonders zu Anfang das Volum des Sauerstoffes etwas zu klein, was auf zwei Ursachen beruht. Erstens ist dies Gas viel löslicher in Wasser als Wasserstoff, und es ist deshalb besser, die Gase erst eine Zeit lang aus den offenen Hähnen aus-

strömen zu lassen, ehe man sie aufsammelt. Ferner wird bei der Elektrolyse des Wassers stets etwas Ozon frei, welches dichter als Sauerstoff ist. Von der Gegenwart des letzteren kann man sich leicht überzeugen, wenn man ein mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichenes Papier in das ausströmende Gas bringt, welches dasselbe augenblicklich bläut. Wendet man heisses Wasser an, so wird die Bildung des Ozons vermieden und die Raumtheile der zwei Gase nähern sich dann mehr dem Verhältniss von 1 zu 2. Will man die beiden Gase nicht getrennt auffangen, so benutzt man den Apparat Fig. 97.

Nähert man dem elektrolytischen Gasgemisch eine Flamme, so verbinden sich die zwei Gase unter heftiger Explosion; dasselbe findet

Fig. 97.



statt, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen lässt. Sind Wasserstoff und Sauerstoff genau in dem Raumverhältniss von 2 zu 1 vorhanden, so verschwindet das Gas vollständig, wie dieses die folgenden von Bunsen ausgeführten eudiometrischen Analysen zeigen. Er mischte Luft mit elektrolytisch dargestelltem Knallgase, explodirte dasselbe, bestimmte dann das Volum der Luft, zu der er wieder Knallgas fügte und explodirte, und wiederholte den Versuch dann noch einmal [1]). Er erhielt folgende Zahlen:

[1]) Gasometrische Methoden, S. 70.

Volum der Luft nach der ersten Explosion . . .	112,68,
Volum der Luft nach der zweiten Explosion mit 55,19 Raumtheilen Knallgas	112,68,
Volum der Luft nach der dritten Explosion mit 71,23 Raumtheilen Knallgas	112,68.

(140) Wenn sich zwei Raumtheile Wasserstoff mit einem Raumtheil Sauerstoff vereinigen, so entstehen zwei Raumtheile Wasserdampf. Dieses wurde zuerst von Gay-Lussac nachgewiesen, indem er das specifische Gewicht des Wasserdampfes bestimmte und es gleich 0,6235 fand, während es, nach der obigen Annahme berechnet, 0,6221 sein sollte.

Die Raumverminderung, welche bei der Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff stattfindet, lässt sich mit dem Apparate, Fig. 98 (a. f. S.), sehr schön zeigen. Derselbe besteht aus dem zweischenkeligen Eudiometer *T*, dessen einer Schenkel offen und der andere verschlossen von einer weiteren Röhre *E* umgeben ist. Man bringt in den letzteren etwas elektrolytisches Knallgas, und lässt durch den Zwischenraum zwischen ihm und der weiteren Röhre den Dampf von Amylalkohol streichen, der sich aus der Flasche *F* entwickelt. Amylalkohol siedet bei 132°, und sowie das Gas dessen Temperatur angenommen hat, was man daran erkennt, dass sich sein Volum nicht mehr verändert, bringt man das Quecksilber in beiden Schenkeln auf die gleiche Höhe, was man leicht durch Heben oder Senken des mit Quecksilber gefüllten und mit dem Eudiometer durch einen Gummischlauch verbundenen Gefässes *M* erreichen kann. Man liest dann das Volum des Gases ab, lässt etwas Quecksilber ausfliessen, um den Druck zu vermindern und entzündet das Gasgemisch durch einen elektrischen Funken vermittelst der Inductionsspirale *C*, bringt dann die Quecksilbersäulen wieder auf gleiche Höhe, liest das Volum des Wasserdampfes bei 132° ab und findet, dass es genau zwei Drittel des angewandten Gasgemisches beträgt.

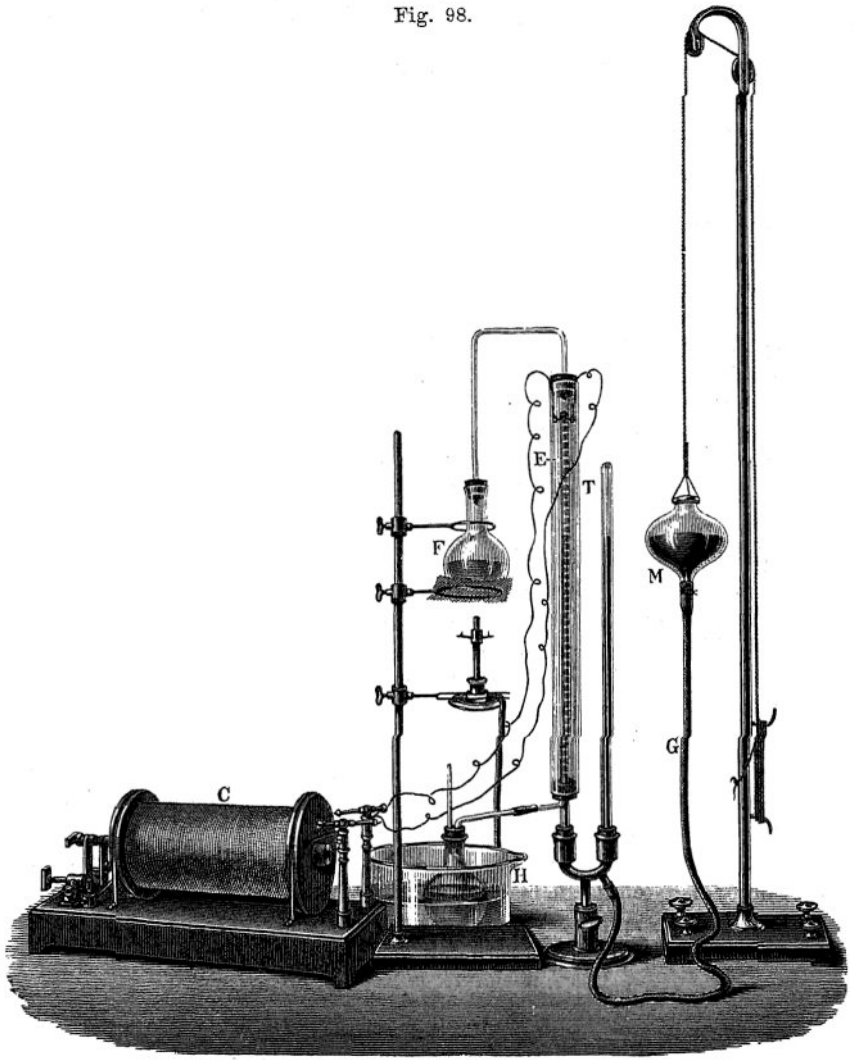
Durch die genauen Versuche von Regnault ist festgestellt worden, dass der Sauerstoff 15,96 mal schwerer als Wasserstoff ist, und folglich das Wasser eine Verbindung von 2 Theilen Wasserstoff und 15,96 Theilen Sauerstoff ist, oder in Procenten ausgedrückt:

Sauerstoff	88,864
Wasserstoff	11,136
	100,000.

(141) Es ist natürlich von grosser Wichtigkeit, diese Zahlen durch directe Gewichtsanalyse zu controliren; dies ist nun auch geschehen, und das dabei angewandte Princip ist sehr einfach. Verschiedene Metalloxyde haben nämlich die Eigenschaft, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt werden, Sauerstoff abzugeben, der sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet, welches sich verflüch-

tigt, während das Metall zurückbleibt. Am besten eignet sich dazu Kupferoxyd; nimmt man davon ein bestimmtes Gewicht und ermittelt dann den Verlust, den es beim Glühen in einem Strome von reinem

Fig. 98.



Wasserstoff erleidet, sowie auch das Gewicht des gebildeten Wassers, so hat man alle Daten, um die Zusammensetzung des Wassers zu berechnen.

Die ersten Versuche der Art wurden im Jahre 1820 von Berzelius und Dulong mit den folgenden Ergebnissen ausgeführt[1]):

[1]) Ann. Chim. Phys. **15**, 386.

	Gewichtsverlust d. Kupferoxyds	Gebildetes Wasser
1.	8,051	9,052
2.	10,832	12,197
3.	8,246	9,270

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des Wassers in 100 Theilen zu:

	1.	2.	3.	Mittel.
Sauerstoff . . .	88,942	88,809	88,954	88,90
Wasserstoff . . .	11,058	11,191	11,046	11,10
	100,000	100,000	100,000	100,00.

Wie man sieht, stimmt das Mittel mit der oben berechneten Zusammensetzung recht gut überein; dagegen stimmen die Ergebnisse der drei Versuche nicht besonders unter einander und gestatten daher keinen sicheren Schluss auf die genauen Gewichtsverhältnisse, in welchen sich Wasserstoff und Sauerstoff verbinden.

(142) Im Jahre 1843 wiederholte daher Dumas unter Mitwirkung von Stas diese Versuche mit der grössten Sorgfalt[1]). Er wies darauf hin, dass die älteren Beobachter es unterliessen, das Gewicht des gebildeten Wassers auf den luftleeren Raum zu reduciren, wodurch es 10 bis 12 mg zugenommen hätte; dass sie ferner übersahen, für das Gewicht des Sauerstoffes dieselbe Reduction auszuführen, und endlich, dass der angewandte Wasserstoff sehr wahrscheinlich noch Spuren von Feuchtigkeit enthielt, welche sehr schwer vollständig auszuschliessen sind. Aber wären auch alle diese Vorsichtsmaassregeln befolgt worden, so konnten dennoch kaum genauere Resultate erzielt werden, da die angewandten Gewichtsmengen zu klein waren.

Um daher solche nicht unbedeutende Irrthümer zu vermeiden oder sie möglichst auszugleichen, dürfen die Mengen des erzeugten Wassers nicht zu klein sein, und Dumas arbeitete daher mit solchen Mengen, dass er gewöhnlich gegen 45 g und in einem Falle sogar 85 g Wasser erhielt. In seinen 19 Versuchen erhielt er aus 840,161 g Sauerstoff 945,439 g Wasser, welches demnach zusammengesetzt ist aus:

Wasserstoff	11,136
Sauerstoff	88,864
	100,000,

oder es enthält auf zwei Gewichtstheile Wasserstoff 15,9608 Sauerstoff, welche Zahlen mit denen aus dem Volum berechneten identisch sind.

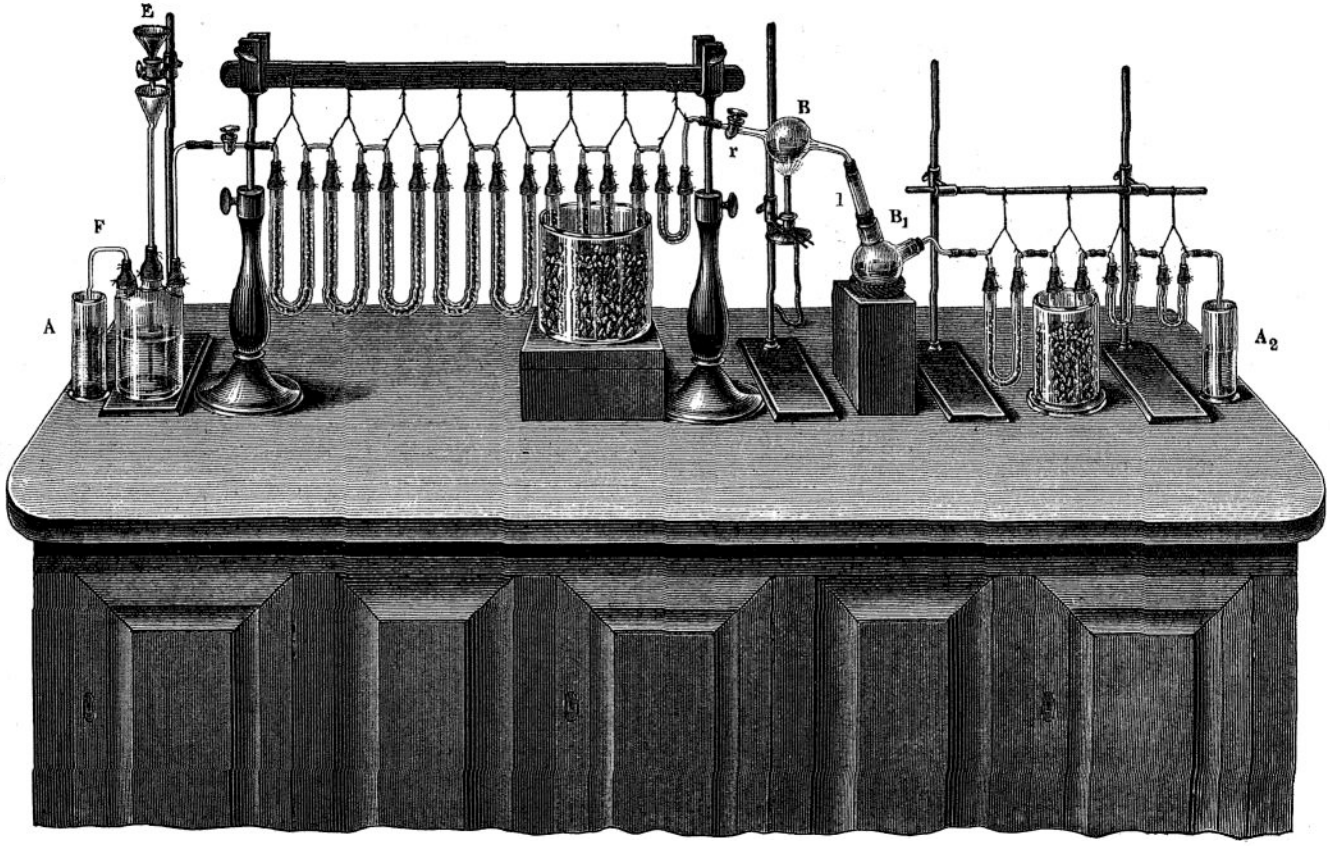
Fig. 99 (a. f. S.) ist eine Copie des Apparates, welchen Dumas anwandte.

F ist das Entwickelungsgefäss für Wasserstoff.

E ist eine mit einem Glashahn versehene Trichterröhre, welche Schwefelsäure enthält.

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 8, 189.

Fig. 99.



A ist ein Gefäss mit Quecksilber, in das die gebogene Sicherheitsröhre eintaucht; die darauf folgenden U-Röhren sind folgendermaassen gefüllt:

1 enthält Glasscherben, welche mit einer Lösung von Bleinitrat benetzt sind.

2 ist ebenfalls mit Glasscherben gefüllt, die mit Silbersulfatlösung befeuchtet sind.

3 ist zur Hälfte mit Bimsstein gefüllt, der mit Kalilauge getränkt ist, während die andere Hälfte festes Aetzkali enthält.

4, 5 enthalten festes, geschmolzenes Aetzkali.

6, 7 enthalten Bimsstein, innig gemischt mit Phosphorpentoxyd; die Röhren sind mit einer Kältemischung umgeben.

8 ist eine gewogene U-Röhre, welche Phosphorpentoxyd enthält.

B ist eine aus schwer schmelzbarem Glase geblasene Kugel, in welcher das Kupferoxyd enthalten ist. Sie ist mit einem Glashahn versehen und die Röhre am unteren Ende so ausgezogen, dass sie in den engeren Hals des Gefässes B_1 einpasst, die Kugel wird durch die Lampe erhitzt.

B_1 dient dazu, die Hauptmenge des gebildeten Wassers aufzufangen.

9 enthält wieder geschmolzenes Aetzkali.

10 ist mit Phosphorpentoxyd gefüllt und von einer Kältemischung umgeben.

11 ist eine kleine vorher gewogene, und mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre.

12 enthält ebenfalls Phosphorpentoxyd.

A_2 ist ein Cylinder, welcher Schwefelsäure enthält, durch welche der Ueberschuss von Wasserstoff entweicht.

Mit diesem Apparate stellte Dumas 19 verschiedene Versuche an, wobei er alle erdenklichen Vorsichtsmaassregeln anwandte. Der aus verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelte Wasserstoff ging erst durch die Röhre mit Bleinitrat, um Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, während in der nächsten Röhre die kleine Spur von Arsenwasserstoff zersetzt wurde. Die übrigen Röhren dienen dazu, etwa vorhandene schweflige Säure, Kohlendioxyd, sowie die letzte Spur von Feuchtigkeit zurückzuhalten. Dass dieser Zweck erreicht war, wurde dadurch erkannt, dass die U-Röhre 6 ihr Gewicht während der Dauer des Versuches durchaus nicht änderte. Ebenso blieb das Gewicht der Röhre 10 unverändert, als Zeichen, dass die letzte Spur des gebildeten Wassers sich im Apparate condensirt hatte. Besondere Sorgfalt musste darauf verwandt werden, das Kupferoxyd absolut trocken zu haben, da dasselbe ein hygroskopischer Körper ist und leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Die Vorlage nebst den Trockenröhren 9, 10 und 11 wurden natürlich ebenfalls vor und nach dem Versuche sehr genau gewogen und

dann, nachdem der Apparat zusammengestellt war, wurde das Kupferoxyd zu dunkler Rothgluth erhitzt und Wasserstoff während 10 bis 12 Stunden darüber geleitet. Dann liess man vollständig im Wasserstoffstrome erkalten und, nachdem die Kugel B wieder mit reiner, trockener Luft gefüllt war, wurde sie gewogen.

Die Kugel B_1 wurde zusammen mit den drei Trockenröhren gewogen, nachdem ebenfalls der darin enthaltene Wasserstoff durch reine, trockene Luft ersetzt war.

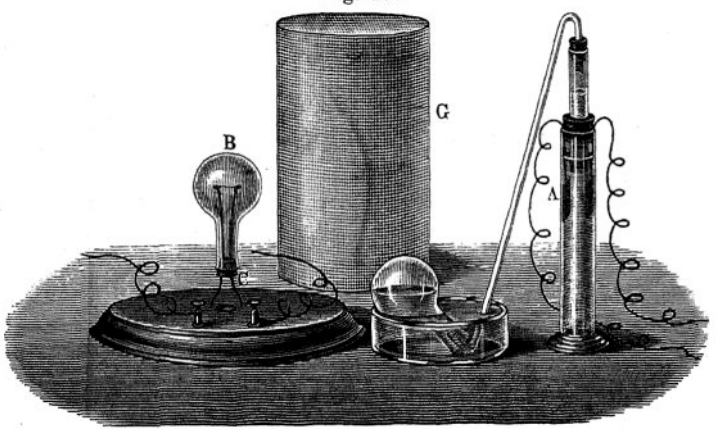
Wie man sieht, wird bei dieser Methode das Gewicht des Wasserstoffes nicht direct bestimmt, sondern ist gegeben durch den Unterschied zwischen dem Gewichte des gebildeten Wassers und des verbrauchten Sauerstoffes.

(143) Ein lehrreicher Versuch, welcher zeigt, dass bei der Oxydation von Kupfer eine Gewichtszunahme stattfindet, welche wieder verschwindet, wenn man das Oxyd durch Wasserstoff reducirt, ist folgender. Kupferoxyd wird mit etwas Gummiwasser zu einem festen Teig zusammengerieben und daraus kleine Cylinder von 1 cm Breite und 3 cm Länge geformt, welche getrocknet und geglüht werden. Man erhitzt sie dann in einem Strome von Wasserstoff, um alles gebildete Oxyd zu reduciren und erhält so das Kupfer als sehr poröse, aber doch feste Masse. Einen solchen Cylinder umwickelt man mit Platindraht, erwärmt den Cylinder, ohne ihn glühend zu machen und bringt ihn dann in eine Glasglocke, die mit Sauerstoff gefüllt und deren Mündung nach oben gerichtet ist. Das Kupfer fängt sofort an zu glühen und fährt fort, wenn man Sauerstoff durch die Glocke leitet, bis die Oxydation beendet ist. Man lässt den Cylinder dann abkühlen und bringt ihn auf einer Wage ins Gleichgewicht. Erhitzt man ihn jetzt und bringt denselben in eine Glasglocke, welche mit der Mündung nach unten gerichtet ist und durch welche Wasserstoff streicht, so geräth er wieder in heftiges Glühen, das schwarze Oxyd verwandelt sich wieder in rothes Kupfer und das gebildete Wasser verdichtet sich in Tropfen an den Wänden der Glocke. Nach dem Erkalten bringt man den Cylinder auf die Wage zurück und findet, dass er bedeutend an Gewicht verloren hat.

(144) Versuche mit Knallgas. Wie wir gesehen haben, verbinden sich die Bestandtheile des durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen Gasgemisches unter heftiger Explosion. Der kleinste elektrische Funken ist im Stande, eine beliebig grosse Menge von Knallgas zu explodiren, indem die Wärmeentwickelung, welche stattfindet, durch die Vereinigung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome, mit welchen der Funken in Berührung kommt, hinreichend ist, die Verbindung anderer benachbarter Atome herbeizuführen, und dies pflanzt sich so rasch weiter, dass die ganze Masse momentan explodirt.

Um die explodirende Kraft des Knallgases zu zeigen, füllt man eine dünne vor der Lampe geblasene Glaskugel (*B*) von 70 bis 100 ccm Inhalt mit dem elektrolytischen Gasgemische und verschliesst mit einem Kork *C*, durch welchen zwei isolirte Kupferdrähte gehen, deren obere Enden mit einem dünnen Platindraht verbunden sind (Fig. 100). Man bedeckt dann die Kugel mit einem Käfig *G* von Drahtnetz und lässt dann den galvanischen Strom durch die Drähte gehen, wodurch der Platindraht bald zum Glühen erhitzt wird und das Gemisch entzündet; unter heftiger Explosion wird die Glaskugel zu Staub zerschmettert. Die Kraftmenge, welche sich dabei entwickelt, lässt sich leicht berechnen; denn wir wissen, dass, wenn ein Gramm Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, 34462 Wärmeeinheiten frei werden,

Fig. 100.



d. h. dass man mit der sich entwickelnden Wärme 34462 g Wasser um 1^0 erwärmen kann. Das mechanische Aequivalent der Wärme ist aber 423, oder wenn ein Gewicht von 423 g einen Meter fällt, ist die dadurch erzeugte Wärme hinreichend, um ein Gramm Wasser um 1^0 zu erwärmen, oder umgekehrt, diese Wärmemenge genügt, wenn in mechanische Kraft umgesetzt, obiges Gewicht einen Meter in die Höhe zu heben. Folglich ist die Wärmemenge, welche frei wird bei der Verbrennung von einem Gramm Wasserstoff, gleich der Kraft, welche erforderlich ist, um 34462×423 g oder 24557 kg einen Meter zu heben.

(**145**) Ein jedes brennbare Gas oder Gasgemisch erfordert eine bestimmte Temperatur, um es zur Entzündung zu bringen; mischt man mit demselben daher ein indifferentes Gas, so wirkt dasselbe abkühlend, so dass das Gemenge nicht mehr oder nur schwer entzündbar ist.

So explodirt Knallgas noch, wenn man einen Raumtheil mit 2,82 Kohlendioxyd, 3,37 Wasserstoff oder 9,35 Sauerstoff mischt, aber nicht

mehr, wenn man 2,89 Kohlendioxyd, 3,93 Wasserstoff oder 10,68 Sauerstoff hinzufügt[1]). Die Entzündungstemperatur dieser Gemische ist:

Knallgas und Kohlendioxyd . . .	1790,6°,
Knallgas und Wasserstoff	2116,8°,
Knallgas und Sauerstoff	857,3°.

Diese verschiedenartige Wirkung der beigemischten Gase beruht nach Bunsen weder auf der Verschiedenheit ihrer specifischen Wärme oder ihrem verschiedenen Leitungs- und Ausstrahlungsvermögen für Wärme, sondern darauf, dass die Reaction nicht nur von den Molekeln

Fig. 101.

beeinflusst wird, welche an dem chemischen Vorgang betheiligt sind, sondern auch von denen, welche nicht unmittelbar wirksam sind.

Der folgende Versuch zeigt sehr deutlich, dass ein Gemenge von Wasserstoff und Luft sich nur dann entzündet, wenn die Gase in einem bestimmten Verhältnisse vorhanden sind.

Eine Glasglocke, Fig. 101, die oben geschlossen und auf deren untere Oeffnung ein Bogen Papier geklebt ist, wird durch die heber-

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden.

förmige Röhre mit Wasserstoff gefüllt, deren kürzerer Schenkel durch das Papier gesteckt ist. Man lässt das Gas rasch einströmen, welches die schwerere Luft verdrängt, die durch die Poren des Papiers entweicht. Wenn die Glocke gefüllt ist, hebt man die Verbindung des längeren Schenkels mit der Entwickelungsflasche auf. Die Luft dringt nur durch das Papier wieder ein und der Wasserstoff entweicht durch den längeren Schenkel und brennt, wenn er angezündet wird, erst mit ruhiger Flamme, allmälig aber mischt sich Luft bei und die Flamme giebt nun einen schrillen Ton von sich, der nach und nach immer tiefer wird, bis man die einzelnen Tonschwingungen unterscheiden kann; dann sieht man die Flamme langsam durch den Heber zurückschlagen und sowie sie in die Glocke kommt, entzündet sich das Gemisch von Luft und Wasserstoff unter heftiger Explosion.

(146) Ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, oder einem anderen brennbaren Gase, kann auch durch Berührung mit gewissen Metallen, welche die Eigenschaft haben, Sauerstoff auf ihrer Oberfläche zu verdichten, zur Entzündung gebracht werden, wie der folgende Versuch zeigt.

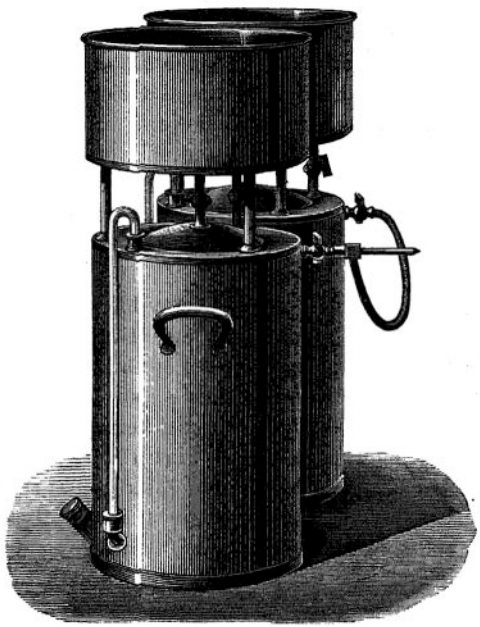
Man hält eine Spirale von Platindraht einige Augenblicke in die Flamme des Bunsen'schen Brenners, dreht dann das Gas ab und öffnet den Hahn wieder. Der Draht wird nun wieder glühend, indem eine langsame Verbrennung stattfindet, die manchmal so lange andauert, als Gas ausströmt; gewöhnlich steigt aber die Temperatur so hoch, dass das Gas sich wieder entzündet. Wie Platin wirkt auch Palladium, während Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Zink keine Wirkung ausüben. Bringt man ein Stück reines Platinblech in Knallgas, so bewirkt dasselbe ebenfalls eine anfangs langsame Vereinigung der beiden Gase, welche aber nach und nach sich beschleunigt und häufig mit einer Explosion endigt. Fein vertheiltes Platin (Platinschwamm), welches dem Gase eine sehr grosse Oberfläche darbietet, wirkt natürlich noch viel kräftiger und wird daher in Döbereiner's Zündmaschine benutzt, in welcher Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure entwickelt wird. Lässt man das Gas auf den Platinschwamm strömen, so wird derselbe bald glühend und der Wasserstoff entzündet sich. Gewisse Gase, wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff, vernichten diese Eigenschaft des Platinschwammes, aber durch einfaches Ausglühen wird sie wieder hergestellt.

(147) Das Knallgasgebläse, welches zur Erzeugung einer sehr hohen Temperatur häufig benutzt wird, besteht einfach darin, dass man Sauerstoff in eine Flamme von Wasserstoff leitet, welcher aus einer Platinspitze ausströmt. Die Gase sind in zwei Gasometern (Fig. 102, a. f. S.) enthalten; an das mit Sauerstoff gefüllte Gasometer wird die Röhre (Fig. 103, a. f. S.) bei *S* angeschraubt, dann setzt man dieselbe bei *W* durch einen Kautschukschlauch mit dem mit Wasserstoff gefüllten Gasometer in Verbindung. Man lässt nun Wasserstoff aus-

strömen, zündet ihn an und öffnet den Hahn des Sauerstoffgasometers so weit, dass die richtige Menge des Gases ausströmt, was man daran erkennt, dass die Flamme ohne Geräusch brennt. Die beiden kleinen Ansätze *a* und *b* dienen dazu, die innere Röhre genau im Centrum der äusseren zu halten.

Die Temperatur dieser fast farblosen Flamme ist nach Bunsen[1]) 2844°. Eine Uhrfeder verbrennt darin mit lebhaftem Funkensprühen, und Platin, eins der schwerschmelzbarsten Metalle, kann dadurch nicht nur zum Schmelzen, sondern sogar zum Kochen erhitzt werden, während Silber mit Leichtigkeit destillirt werden kann.

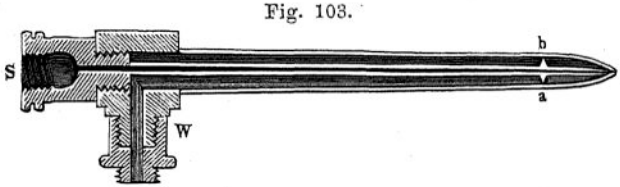
Fig. 102.



Bringt man in die Flamme eine unschmelzbare Substanz, z. B. ein Stück Kalk, so wird dasselbe zu lebhafter Weissgluth erhitzt und strahlt ein glänzend weisses Licht aus, welches nach seinem Erfinder unter dem Namen Drummond's Kalklicht für Beleuchtungszwecke verwendet wird. Noch glänzender wird das Licht, wenn man Zirkonerde statt des Kalkes nimmt.

Das Knallgasgebläse wird ferner in der Darstellung des Platins und der mit ihm verwandten Metalle benutzt, deren Metallurgie seit

Fig. 103.



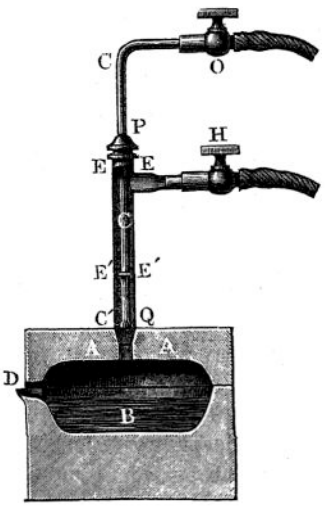
seiner Einführung eine vollständige Umwälzung erlitten hat. In Fig. 104 ist ein dazu benutzter Ofen dargestellt; das Material besteht aus Blöcken von gebranntem, dichtem Kalkstein, die Röhren sind oben aus Kupfer, unten aus Platin und mit Hähnen versehen.

[1]) Pogg. Ann. **131**, 162.

Die Gase strömen unter Druck aus; der Wasserstoff geht durch die äussere Röhre und trifft an der Mündung mit dem Sauerstoff zusammen, der durch die innere Röhre strömt. Deville und Debray[1]), welche diese Methode einführten, haben in einer einzigen Operation 50 kg Platin geschmolzen und Matthey und Johnson in London schmolzen für die Londoner Ausstellung 100 kg reines Platin, das in einen einzigen Block ausgegossen wurde, und für die internationale Commission des Meters eine Legirung von 90 Theilen Platin und 10 Theilen Iridium, welche 250 kg wog.

(148) Eigenschaften des Wassers. Reines Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche in kleinen Mengen vollständig farblos erscheint, aber in grösseren Menge gesehen eine deutlich blaue Farbe hat, wie dies die Seen und Gletscher, namentlich aber die heissen Quellen Islands so schön zeigen. Dass diese blaue Farbe dem Wasser eigenthümlich ist, lässt sich sehr leicht zeigen, indem man eine 6 bis 8 m lange und innen geschwärzte Röhre, deren beide Enden mit Platten aus farblosem Spiegelglas verschlossen sind, mit reinem, destillirtem Wasser füllt und dann durch dieselbe einen weissen Gegenstand betrachtet.

Fig. 104.



Wasser ist ein schlechter Leiter für Wärme und ein noch schlechterer für Elektricität; es ist kaum zusammendrückbar; setzt man es einem Drucke von zwei Atmosphären aus, so werden 1000000 Raumtheile nur auf 999950 zusammengepresst.

Wenn Wasser von 0^0 auf 4^0 erwärmt wird, so findet eine Volumverminderung statt, und lässt man wieder auf 0^0 abkühlen, so dehnt es sich wieder aus. Es hat demnach ein Maximum der Dichte bei 4^0, oder ein gewisses Volum wiegt bei 4^0 mehr, als bei irgend einer anderen Temperatur. Ueber 4^0 dagegen (oder nach den genauen Versuchen von Joule über $3{,}945^0$) ist die durch Wärme erzeugte Ausdehnung eine normale. Diese merkwürdige Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung, so gering auch dieselbe ist, übt einen höchst bedeutenden Einfluss auf den Haushalt der Natur aus; ohne diese, anscheinend unwichtige, Eigenschaft des Wassers würde Europa ein arctisches Klima haben und so unbewohnbar sein wie die Melville-Insel. Um dies deutlicher zu machen und zu zeigen, was der Zustand der

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 385.

Dinge wäre, wenn Wasser sich normal ausdehnte, kann man den folgenden Versuch anstellen, welcher von Hope herrührt. In einem Cylinder mit Wasser, dessen Temperatur etwas über 4° ist, bringt man zwei Thermometer, eines am Boden und das andere etwas unter der Oberfläche des Wassers an, und stellt denselben an einen Platz, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte liegt, und beobachtet die beiden Thermometer. Im Anfange zeigt das obere eine höhere Temperatur als das untere, bis sie beide 4° anzeigen; von diesem Augenblicke an bleibt das untere constant auf 4°, das obere aber sinkt allmälig bis zum Gefrierpunkte und eine Eiskruste bildet sich. Ist das angewandte Gefäss nicht zu klein, so wird das untere Thermometer noch 4° zeigen, wenn die Oberfläche des Wassers mit einer dicken Schicht von Eis bedeckt ist. Genau dasselbe findet beim Gefrieren der Flüsse und Landseen statt; die Oberfläche derselben wird namentlich durch kalte Winde abgekühlt, und die erkaltete Schicht wird schwerer und sinkt, während wärmeres, leichteres Wasser zur Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse auf 4° gesunken ist. Von jetzt an wird das Wasser an der Oberfläche bei fernerer Abkühlung leichter und behält seinen Platz; die Eisbildung kann also nur an der Oberfläche vor sich gehen, während, wenn die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zunähme, die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und vollständig in Eis verwandelt würde. Unsere Flüsse und Seen würden bis auf den Boden gefrieren; die Sommerwärme würde nicht hinreichen, diese Eismassen aufzuthauen, und das Klima Europas würde dem der Polarregion ähnlich. Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt, und hat es sein Maximum der Dichte bei einer anderen Temperatur als 4°, so liegt dieselbe bei Meerwasser unter 0°; aber die grosse Wassermasse des Oceans wird nie bis zum Gefrierpunkte abgekühlt; ebenso frieren die grösseren tieferen Landseen Europas nicht zu, weil die Temperatur der ganzen Wassermasse nie unter 4° sinkt.

Um in der Vorlesung zu zeigen, dass Wasser einige Grade über den Gefrierpunkt sein Dichtigkeitsmaximum hat, bedient man sich farbiger Glaskugeln, die genau so adjustirt sind, dass sie in Wasser von 4° vollständig eintauchen und eben noch schwimmen. Bringt man eine solche Kugel in eiskaltes Wasser, so sinkt sie zu Boden, setzt man dann vorsichtig warmes Wasser hinzu, so steigt sie momentan und sinkt bei weiterem Zusatze wieder.

(**149**) Die folgende Tabelle enthält das Volum und specifische Gewicht des Wassers von 0° bis 100° (Despretz).

Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht
0°	1,0001269	0,999873	19°	1,00158	0,998422
1	1,0000730	0,999927	20	1,00179	0,998213
2	1,0000331	0,999966	21	1,00200	0,998004
3	1,0000083	0,999999	22	1,00222	0,997784
4	1,0000000	1,000000	23	1,00244	0,997566
5	1,0000082	0,999999	24	1,00271	0,997297
6	1,0000309	0,999969	25	1,00293	0,997078
7	1,0000708	0,999929	26	1,00321	0,996800
8	1,0001216	0,999878	27	1,00345	0,996562
9	1,0001879	0,999812	28	1,00374	0,996274
10	1,0002684	0,999731	29	1,00403	0,995986
11	1,0003598	0,999640	30	1,00433	0,095688
12	1,0004724	0,996527	40	1,00773	0,992329
13	1,0005862	0,999414	50	1,01205	0,988093
14	1,0007146	0,999285	60	1,01698	0,983303
15	1,0008751	0,999125	70	1,02255	0,977947
16	1,0010215	0,998979	80	1,02885	0,971959
17	1,0012067	0,998794	90	1,03566	0,965567
18	1,0013900	0,998612	100	1,04315	0,958634

(150) Wenn Wasser aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, findet neben Volumverminderung auch ein Verschwinden von Wärme statt. Dieselbe wird gebunden oder latent, wie der folgende Versuch klar macht. Mischt man 1 kg Wasser von 0° und 1 kg Wasser von 79°, so erhält man 2 kg Wasser von 39,5° oder der mittleren Temperatur; bringt man dagegen 1 kg Schnee von 0° zu 1 kg Wasser von 79°, so schmilzt der Schnee und man erhält 2 kg Wasser, dessen Temperatur genau 0° ist. Die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, ist für das Gefühl vollständig verschwunden; sie hat dazu gedient, den Schnee zu schmelzen, das Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Um Eis oder Schnee von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln, ist also eine bestimmte Menge von Wärme erforderlich; eine Menge, die hinreicht, dasselbe Gewicht Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen, wird latent oder gebunden. Man sagt daher, die latente Wärme des Wassers ist gleich 79 Wärmeeinheiten und versteht unter einer Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche nöthig ist, eine Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erwärmen (vergl. S. 244). Wenn Wasser wirklich gefriert, so wird die gebundene Wärme wieder frei; setzt man dasselbe einer Tempe-

ratur unter 0° aus, so bleibt doch die Temperatur, so lange noch flüssiges Wasser vorhanden ist, constant auf 0°. Fahrenheit hat aber schon 1714 beobachtet, dass Wasser unter gewissen Bedingungen auch bei einer niedrigen Temperatur flüssig bleiben kann. Dasselbe kann unter vermindertem Luftdruck bis auf — 12° abgekühlt werden, ohne dass es gefriert, und wenn man Wasser in einem Kolben zum Kochen erhitzt und dann den Hals mit einem Baumwollpfropfen verschliesst, so kann es einer Temperatur von — 9° ausgesetzt werden, ohne zu erstarren. Entfernt man den Pfropfen, so erstarrt es augenblicklich, wenn man es mit einem festen Körper berührt, oder wenn etwas Staub hineinfällt, und dabei steigt die Temperatur plötzlich auf 0°. Sorby hat gezeigt, dass Wasser, welches in einem Haarröhrchen enthalten ist, noch nicht bei — 15° gefriert [1]), und Boussingault setzte Wasser in einem wohlverschlossenen Stahlcylinder mehrere Tage lang einer Temperatur von — 24° aus, ohne dass es gefror, was er dadurch nachwies, dass eine im Cylinder enthaltene Stahlkugel frei beweglich blieb [2]).

Auch viele andere Körper zeigen eine solche „Ueberkaltung" und lassen sich im flüssigen Zustande unter ihren Gefrierpunkt abkühlen. Sehr gut eignet sich dazu krystallisirtes essigsaures Natrium, welches man mit wenig Wasser in einem Kolben zum Schmelzen bringt und dann den Hals mit Baumwolle verschliesst. Wirft man dann nach dem vollständigen Erkalten einen Krystall desselben Salzes hinein, so erstarrt die Masse fast augenblicklich und erwärmt sich dabei bedeutend.

(151) Der Schmelzpunkt des Eises sowohl wie der anderer Körper, welche beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den starren sich ausdehnen, wird, wenn der Luftdruck vergrössert wird, etwas erniedrigt. So schmilzt Eis unter einem Drucke von 8,1 Atmosphären bei — 0,059° und unter 16,8 Atmosphären bei — 0,129° [3]). Hieraus folgt, dass unter einem hinreichend hohen Druck Eis weit unter 0° schmelzen muss und dieses ist von Mousson experimentell bewiesen worden; er schmolz Eis bei — 18°, indem er es einem Drucke von 13000 Atmosphären aussetzte.

Bei Körpern, welche sich während des Erstarrens zusammenziehen, erhöht sich der Schmelzpunkt mit dem Druck. So fand Bunsen [4]) die folgenden Schmelzpunkte für Paraffin:

Druck in Atmosphären	Schmelzpunkt
1	46,3°
85	48,9
100	49,9.

Und Hopkins beobachtete beim Schwefel:

---

[1]) Phil. Mag. [4] **18**, 105. — [2]) Compt. rend. **73**, 77. — [3]) James Thomson, Proc. Roy. Soc., Edinb. 1850. — [4]) Ann. Chim. Phys. [3] **35**, 388.

Druck in Atmosphären	Schmelzpunkt
1	117,0°
519	135,2
792	140,5.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch eine Erhöhung des Druckes erklärt die Erscheinung, welche von Faraday im Jahre 1850 beobachtet wurde und welche er Regelation nannte. Presst man nämlich zwei Stücke Eis unter 0° zusammen, so findet eine oberflächliche Schmelzung statt, und wird nun der Druck vermindert, so gefrieren die beiden Stücke zu einem Klumpen zusammen. Tyndall zeigte dann später, dass die Bildung und Bewegung der Gletscher sich einfach aus diesen Thatsachen erklären lässt.

(152) Eis krystallisirt im hexagonalen System, wie man dies deutlich in den Schneeflocken sieht, welche aus Krystallen bestehen, die

Fig. 105.

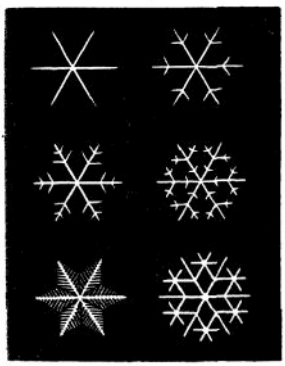
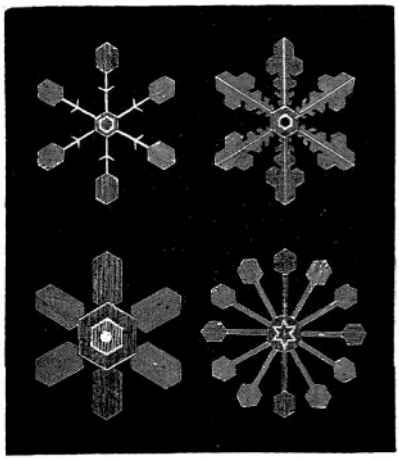


Fig. 106.



um einen Krystall in der Richtung der drei Nebenaxen so an einander gewachsen sind, dass regelmässige sechseckige Sterne entstehen, Fig. 105 u. 106.

Obgleich Eis farblos erscheint, so hat es doch, wie das Wasser, eine blaue Farbe, wenn man es in Masse, wie in den Gletschern, sieht. Es ist ein sehr schlechter Wärmeleiter, leitet die Elektricität nicht, wird aber durch Reiben elektrisch.

Wenn Wasser erstarrt, so dehnt es sich um etwa $^1/_{11}$ seines Volums aus. Nach Bunsen[1]) ist das specifische Gewicht des Eises bei 0° 0,91674, wenn das des Wassers bei derselben Temperatur 1 ist, oder 1 Raumtheil Wasser von 0° bildet 1,09082 Raumtheile Eis von

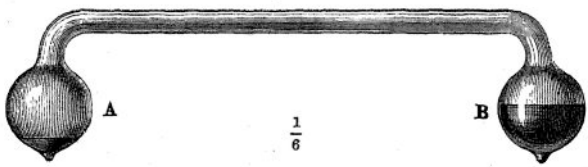
[1]) Pogg. Ann. **143**, 3.

derselben Temperatur. Die fast unwiderstehliche Kraft, welche diese Ausdehnung ausübt, zeigt sich im Winter in dem Zerklüften der Felsen; Wasser dringt in deren Spalten und Zwischenräume ein und erweitert dieselben beim Gefrieren, und durch Wiederholung dieses Vorganges zerfallen grosse Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke. Bomben, welche man mit Wasser füllt und mit einer genau passenden Schraube verschliesst, bersten, wenn man sie einer Temperatur unter 0^0 aussetzt.

Wenn eine Salzlösung wie Seewasser friert, so geht nur wenig Salz in das Eis über, aber doch stets eine gewisse kleine Menge. Buchanan[1]) hat gezeigt, dass dieses Salz nicht als Lauge mechanisch darin eingeschlossen ist, sondern dass das Seeeis entweder ein Gemenge oder eine Verbindung von festem Salz und Eis ist. Das Wasser, welches er durch Schmelzen solchen Eises gewann, enthielt in einem Falle 0,1723 g und in einem anderen Falle 0,0520 kg Chlor pro Liter.

(153) Unter dem normalen Druck von 760 mm kocht Wasser bei 100^0. Hierbei wird ebenfalls viel Wärme gebunden, und die Tempe-

Fig. 107.



ratur des Dampfes ist dieselbe, als die des kochenden Wassers, indem die zugeführte Wärme nur dazu dient, die Flüssigkeit in Gas zu verwandeln. Die Wärmemenge, welche im Wasserdampfe latent enthalten ist, kann annähernd dadurch bestimmt werden, dass man Wasserdampf in ein Gefäss leitet, welches 5,36 kg Wasser von 0^0 enthält, und sobald das Wasser die Temperatur von 100^0 erreicht hat, die Gewichtszunahme ermittelt. Das Ganze wird nun 6,36 kg wiegen. 1 kg Dampf erhitzt daher 5,36 kg eiskaltes Wasser auf 100^0 oder 536 kg um 1^0 und die latente Wärme des Wasserdampfes ist demnach 536 Wärmeeinheiten.

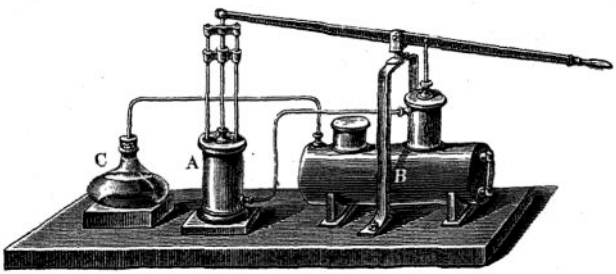
Wenn Wasser ohne äussere Wärmezufuhr sich in Dampf verwandelt, so nimmt der Dampf genau dieselbe Wärmemenge auf wie beim Kochen; aber diese Wärme wird dann dem zurückbleibenden Wasser entzogen; diese abkühlende Wirkung der Verdunstung kann durch geeignete Mittel so weit gesteigert werden, dass das Wasser zum Gefrieren gebracht wird. Eine einfache Vorrichtung der Art ist der sogenannte Kryophor, Fig. 107. Dieser Apparat besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch eine ziemlich weite Röhre verbunden sind, und von denen die eine, *B*, halb mit Wasser gefüllt ist. Ehe

[1]) Proc. Roy. Soc. 22, 431.

die letzte Oeffnung des Apparates zugeschmolzen wird, treibt man erst durch Kochen alle Luft daraus aus. Taucht man nun die leere Kugel *A* in eine Kältemischung, so tritt wegen der hier stattfindenden Verdichtung des Dampfes eine so rasche Verdunstung des Wassers ein, dass es in *B* in kurzer Zeit gefriert. Carré hat einen sehr sinnreichen und einfachen Apparat erfunden, um grössere Mengen von Wasser durch seine eigene Verdunstung zum Gefrieren zu bringen, Fig. 108; derselbe besteht aus einer kräftigen Luftpumpe *A* und dem Bleigefäss *B*, das concentrirte Schwefelsäure enthält, einen Körper, der mit grosser Begierde Wasser anzieht. Indem man nun die Flasche *C*, die Wasser enthält, auspumpt, wird der entweichende Dampf von der Säure aufgenommen, das Wasser kommt in lebhaftes Verdunsten und erstarrt bald zu einer Eismasse.

(154) Nicht bloss Wasser, sondern auch Eis verwandelt sich, der Luft ausgesetzt, langsam in Wasserdampf; sie verdunsten, und der so gebildete Dampf übt wie ein jedes Gas einen gewissen Druck aus; man

Fig. 108.



bezeichnet denselben mit Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes. Um diese Spannkraft zu messen, bringt man einige Tropfen Wasser über die Quecksilbersäule in einem Barometer, dieselbe wird dadurch zum Sinken gebracht und der Unterschied der Quecksilberhöhen in einem so hergerichteten und dem gewöhnlichen Barometer giebt die Tension bei der betreffenden Temperatur. Je höher die Temperatur, je grösser wird die Tension; bei 100° ist dieselbe gleich 760 mm; das Quecksilber in der Röhre ist auf gleichem Niveau mit dem in dem weiteren Gefässe des Barometers. Der Siedepunkt des Wassers ist folglich die Temperatur, bei der die Tension des Dampfes gleich dem Luftdrucke ist. Je weiter wir uns vom Meeresspiegel erheben, je kleiner also der Druck der Luft wird, um so tiefer liegt der Siedepunkt. In der Hochebene von Quito, die 2914 m über dem Meeresspiegel liegt und wo der mittlere Barometerstand 523 mm beträgt, kocht das Wasser bei 90,1°, d. h. die Spannkraft des Wasserdampfes bei 90,1° ist gleich der Höhe einer Quecksilbersäule von 523 mm; das Barometer in Verbindung mit dem Thermometer kann also dazu dienen, Berghöhen zu messen, und man hat ein Instrument construirt, vermittelst dessen man den

Siedepunkt des Wassers leicht bestimmen kann, um solche Messungen auszuführen. Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke zeigt sich, wenn man Wasser in einem Glaskolben, dessen Hals mit einem Hahn versehen ist, zum Kochen erhitzt, und wenn der Dampf alle Luft verdrängt hat, den Hahn schliesst und das Gefäss vom Feuer entfernt; das Kochen hört auf, aber fängt wieder stürmisch an, wenn man auf den Kolben kaltes Wasser giesst; der Wasserdampf, der das Gefäss erfüllt, wird durch die Abkühlung zu Wasser verdichtet und der Druck dadurch vermindert; die Spannkraft des Dampfes ist aber bei der höheren Temperatur des Wassers grösser, als der Druck.

Alle Körper, die ohne Zersetzung kochen, verhalten sich ähnlich; aber da die Tension ihrer Dämpfe eine verschiedene ist, so sind auch, wie bereits früher ausgeführt wurde, die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten sehr verschieden.

Wenn Dampf für sich erhitzt wird, so folgt er dem Gesetze der Ausdehnung wie alle anderen Gase. Findet die Erhitzung in einem geschlossenen Gefässe in Gegenwart von Wasser statt, so vergrössert sich die Spannkraft in einem viel stärkeren Verhältniss, als die Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die Werthe für die Spannkraft des Dampfes bei verschiedenen mit dem Lufthermometer gemessenen Temperaturen.

Tension des Wasserdampfes.

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension in Atmosphären. 1 Atm. = 760 mm Quecksilberhöhe
— 20°	0,027	100°	1
— 10	2,093	111,7	1,5
0	4,600	120,6	2
+ 5	6,534	127,8	2,5
10	9,165	133,9	3
15	12,699	144,0	4
20	17,391	159,2	6
30	31,548	170,8	8
40	54,906	180,3	10
50	91,982	213,0	20
60	148,791	—	—
70	233,093	—	—
80	354,280	—	—
90	525,450	—	—
100	760,000	—	—

(155) Wasser als Lösungsmittel. Wasser löst nicht nur viele feste Körper wie Zucker, Salz u. s. w., sondern auch viele Flüssigkeiten sind darin löslich. Einige, wie Weingeist, mischen sich damit in jedem Verhältnisse, während andere, wie Aether, nur zu einem gewissen Grade darin löslich und andere wieder so gut wie unlöslich sind. Ebenfalls lösen sich viele Gase darin auf; einige, wie Chlorwasserstoff und Ammoniak, in beträchtlicher Menge, während Kohlensäure viel weniger löslich ist, und Wasserstoff oder Stickstoff sich nur in sehr geringer Menge lösen.

Feste Körper sind im Allgemeinen leichter löslich in heissem Wasser als in kaltem, doch giebt es auch solche und ebenfalls Flüssigkeiten, welche in kaltem Wasser mehr löslich sind als in heissem. Bei allen Gasen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur ab, mit dem Drucke dagegen zu, und zwar in den meisten Fällen in der Weise, dass die Menge des aufgelösten Gases direct proportional dem Drucke ist.

Eine Lösung unterscheidet sich von einer chemischen Verbindung dadurch, dass man im ersteren Falle dem Auflösungsmittel den betreffenden Körper allmälig zusetzen kann nnd zwar in irgend einem Verhältnisse, bis endlich ein Sättigungspunkt erreicht wird, während wenn zwei Körper sich chemisch vereinigen, dieselben nur in ganz bestimmten Verhältnissen zusammentreten können, wie die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen lehren.

Wenn ein fester Körper in Wasser gelöst wird, so tritt in den meisten Fällen eine Temperaturerniedrigung ein, da durch den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand immer Wärme gebunden wird. Viele Salze bewirken dies und werden daher häufig zur Erzeugung künstlicher Kälte benutzt, wie Kaliumthiocyanat, KSCN. Mischt man 500 g dieses Salzes mit 400 g kalten Wassers, so sinkt die Temperatur bis auf -20^0.

Mischt man Kochsalz mit Schnee, so tritt ebenfalls eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein, indem die beiden festen Körper sich verflüssigen und eine concentrirte Salzlösung bilden, deren Gefrierpunkt bei -23^0 liegt. Diese Lösung enthält auf 100 Theile Wasser 32 Theile Salz, und um den höchsten Effect zu erzielen, muss man Schnee und Salz in diesem Verhältnisse mischen. Wenn man gleiche Theile krystallisirtes Calciumchlorid mit Schnee mischt, so sinkt die Temperatur von 0^0 auf -45^0.

Einige feste Körper und Flüssigkeiten lösen sich in Wasser unter Entwickelung von Wärme, was daher rührt, dass sich eine bestimmte chemische Verbindung des betreffenden Körpers mit Wasser bildet.

Wie schon erwähnt, nimmt in den meisten Fällen die Löslichkeit mit der Temperatur zu, bis ein Punkt erreicht wird, bei dem die Flüssigkeit gesättigt ist und nichts weiter auflöst. Lässt man dann erkalten, so scheidet sich ein Theil des gelösten Körpers wieder ab und

zwar meistens in regelmässiger Gestalt oder in Krystallen. Weiteres über diesen Gegenstand findet sich in dem Abschnitt „Krystallographie".

(156) Eigenschaften der Lösungen. Die Beziehungen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel in einer concentrirten Lösung sind nur wenig bekannt. Die meisten concentrirten Lösungen scheiden, wenn dieselben abgekühlt werden, Krystalle aus, welche einen Theil des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz verbunden enthalten. Aus dem Verhalten der concentrirten Lösungen hat man geschlossen, dass dieselben die gelösten Substanzen unverändert enthalten und dies scheint auch bei niedriger Temperatur zutreffend zu sein. Andererseits hat man angenommen, dass die Lösungen keine unveränderten Verbindungen enthalten, sondern dass die Vereinigung zu der ursprünglichen Verbindung erst im Augenblicke der Ausscheidung erfolge. Die Eigenschaften verdünnter Lösungen ergeben sich zum grössten Theil aus der früheren Erklärung (s. Moleculargewichtsbestimmung gelöster Substanzen), unter der Voraussetzung, dass die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel nicht verbunden ist. Für wässerige Salzlösungen (Elektrolyte) ist eine specielle Hypothese, die der elektrolytischen Dissociation aufgestellt worden, welche annimmt, dass das Salz zum grössten Theil in der Lösung in seine elektrischen Ionen gespalten ist. Diese Ansicht wird nicht nur durch die bereits angeführten Thatsachen unterstützt, sondern ferner wahrscheinlich durch den Umstand, dass fast alle Eigenschaften solcher Lösungen sich als der Summe der Eigenschaften der Ionen erweisen. Jedes Ion hat ein bestimmtes Gewicht, Volum, Farbe u. s. w., und der Effect, welcher durch ein Salz hervorgebracht wird, ist gleich der Summe der Effecte, die von den Ionen hervorgebracht werden, in welche das Salz zu zerfallen vermag. Dies ist bereits für den osmotischen Druck, Gefrierpunkt und Dampfdruck von Lösungen erläutert worden und gilt auch für Farbe, specifisches Gewicht, optische Drehung, Brechungsvermögen u. s. w. Die Theorie steht daher im Einklang mit den physikalischen Eigenschaften solcher Lösungen und hat dieselbe viel Licht auf eine Anzahl chemischer Reactionen geworfen. Die in verdünnten Lösungen stattfindenden chemischen Vorgänge kommen nach dieser Ansicht zwischen den Ionen der betreffenden Substanz zu Stande, so dass die Reactionen, welche zwischen Metallen und Säuren entstehen, Reactionen der entsprechenden Ionen sind [1]). So kann beispielsweise im Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$, durch die gewöhnlichen Reagentien kein Eisen nachgewiesen werden, was im Ferrosulfat wohl möglich ist. Dies erklärt sich durch den Umstand, dass das Eisensulfat in die Ionen Fe und SO_4 zerfällt, während sich Ferrocyankalium in die Ionen K und in die complexe

[1]) Vergl. auch W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Frundlagen der analytischen Chemie. Leipzig. 1894.

Gruppe $Fe(CN)_6$ spaltet. Die Thatsache, dass dieselbe Wärmemenge durch Neutralisation von irgend einer starken Säure und irgend einer starken Basis entwickelt wird (s. weiter unten), erhält eine interessante Erklärung im Lichte der Theorie der elektrolytischen Dissociation. Nehmen wir als Beispiel die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Natriumhydroxyd an, welche durch die Formel:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

dargestellt wird, so sehen wir, dass zwischen den Ionen eine Reaction in folgender Weise stattfindet:

$$\overset{+}{Na} + \overset{-}{HO} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H_2O.$$

Das Product dieser Reaction ist einfach Wasserbildung, da die Na- und Cl-Ionen *disociirt bleiben*. Genau dieselbe Reaction findet statt, wenn eine andere Säure und eine andere Basis angewendet werden:

$$\overset{+}{K} + \overset{-}{HO} + \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3} = \overset{+}{K} + \overset{-}{NO_3} + H_2O.$$

Die entwickelte Wärmemenge ist daher die gleiche.

(157) *Krystallwasser.* Während viele Salze, wie z. B. Kochsalz und Salpeter, aus wässeriger Lösung in wasserfreien Krystallen anschiessen, krystallisiren viele andere nur, indem sie ein oder mehrere Molekel Wasser chemisch binden. So krystallisirt der gewöhnliche Kalialaun in den bekannten grossen Octaëdern, welche die Formel $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ haben, während, wenn man calcinirte Soda, Na_2CO_3, in warmem Wasser löst, sich beim Erkalten grosse monokline Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 10H_2O$ bilden. Mehrere Salze können verschiedene Mengen von Krystallwasser binden, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet. Während Soda bei gewöhnlicher Temperatur zehn Molekel bindet, bilden sich bei höherer Temperatur andere Krystalle von der Formel $Na_2CO_3 + 8H_2O$ oder $Na_2CO_3 + 5H_2O$. Manche solcher Salze, wie die krystallisirte Soda, geben das Wasser, der Luft ausgesetzt, ab und werden weiss und durchsichtig oder zerfallen zu Pulver, was man *Verwittern* nennt. Andere müssen über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, ehe sie alles Wasser verlieren, wie der Kalialaun, welcher bei 100° nur zehn Molekel Wasser abgiebt und bei 120° weitere zehn, während die letzten vier Molekel erst bei 200° entweichen, wobei eine poröse, aufgeblähte Masse, der sogenannte gebrannte Alaun, zurückbleibt. Dagegen nehmen wieder andere Salze mit Begierde Wasser aus der Luft auf, oder sie sind *hygroskopisch* und häufig, wenn sie sehr löslich sind, auch *zerfliesslich* wie Chlorcalcium, $CaCl_2$, und essigsaures Kalium, während das demselben ähnliche essigsaure Natrium an der Luft verwittert.

Dalton beobachtete 1840, dass verschiedene Salze, deren Krystallwasser durch Erhitzen ausgetrieben wurde, sich in Wasser lösen, ohne dass das Volum der Flüssigkeit zunimmt, während, wenn man die

wasserhaltigen Salze auflöst, die Volumzunahme genau dieselbe ist, als die, welche entstehen würde, wenn man das in den Salzen enthaltene Wasser allein zusetzen würde. Joule und Playfair, welche dann diesen Gegenstand weiter verfolgten, fanden, dass wirklich verschiedene Salze, die Krystallwasser enthalten, genau den Raum einnehmen, als das darin enthaltene Wasser in der Form von Eis thun würde. Zu denselben gehört die gewöhnliche krystallisirte Soda, welche besteht aus:

$$\begin{aligned} Na_2CO_3 &= 105{,}83 \\ 10\,H_2O &= 179{,}60 \\ \hline & 285{,}43. \end{aligned}$$

285,43 g dieses Salzes besitzen daher dasselbe Volum wie 179,6 g Eis.

Die folgende Tabelle enthält die Salze, welche obige Eigenschaft besitzen; die erste Zahlenreihe giebt ihre beobachteten specifischen Gewichte, und die zweite die unter der Annahme berechneten, dass das wasserfreie Salz zwischen den Poren des Eises so gelagert wäre, dass sein Volum nicht vergrössert werde[1]).

		Specifisches Gewicht	
		beobachtet	berechnet
Natriumcarbonat	$Na_2CO_3 + 10\,H_2O$	1,454	1,463
Saures Natriumphosphat .	$Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$	1,525	1,527
Normales Natriumphosphat	$Na_3PO_4 + 12\,H_2O$	1,622	1,622
Saures Natriumarseniat . .	$Na_2HAsO_4 + 12\,H_2O$	1,736	1,736
Normales Natriumarseniat.	$Na_3AsO_4 + 12\,H_2O$	1,804	1,834

Bei anderen Salzen ist aber gefunden worden, dass ihr Volum gleich ist der Summe der Volume des wasserfreien Salzes und des darin enthaltenen Krystallwassers, als Eis gedacht.

(158) Kryohydrate. Wie schon oben erwähnt wurde, scheidet sich beim Gefrieren von Salzwasser ein Eis ab, das salzhaltig ist. Guthrie, welcher diese Erscheinung weiter verfolgt hat, fand, dass wenn eine verdünnte Salzlösung abgekühlt wird, sich bei — 1,5° Eis anfängt auszuscheiden und beim weiteren Abkühlen geht diese Eisabscheidung voran, bis die Temperatur auf — 22° gesunken ist. Eine concentrirte Lösung von Kochsalz dagegen setzt bei — 7° Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 2\,H_2O$ ab und die Bildung derselben schreitet voran, bis die Flüssigkeit die Temperatur — 22° erreicht hat; man erhält so die Verbindung in perlmutterglänzenden Schuppen. Bei einer Temperatur von — 23° dagegen scheiden sich strahlige, aus Nadeln bestehende Massen von der Zusammensetzung $NaCl + 10\,H_2O$ aus, welche beim Erwärmen wieder bei dieser Temperatur schmelzen. Viele andere Salze bilden solche Verbindungen mit Eis, welche Guthrie Kryohydrate nennt; ein jedes derselben hat eine bestimmte Zusammensetzung und einen constanten Schmelzpunkt und Erstarrungs-

[1]) Mem. Chem. Soc. 2, 477; 3, 54, 199. Quart. Journ. Chem. Soc. 1, 121.

punkt. Die Existenz dieser Verbindungen erklärt die Erzeugung von Kälte beim Mischen der Salze mit Eis und, dass der höchste Effect dann erzielt wird, wenn man die beiden Körper im Verhältnisse mischt, dass sich ein Kryohydrat bildet.

(159) Absorption von Gasen in Wasser. Alle Gase sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und die Löslichkeit hängt nicht nur von der Natur des Gases ab, sondern auch von der Temperatur und dem Drucke, unter welchem sich das Gas befindet. Die durch die Temperatur bedingte Löslichkeit folgt keinem einfachen Gesetze; im Allgemeinen nimmt dieselbe mit der Erhöhung der Temperatur ab, aber diese Abnahme ist bei den verschiedenen Gasen verschieden und muss für jedes einzelne durch den Versuch festgestellt werden.

Dagegen findet bei vielen Gasen eine einfache Beziehung zwischen dem Drucke und der Menge des gelösten Gases statt, wenn die Temperatur constant bleibt. Diese Beziehung wurde von William Henry entdeckt[1]), welcher fand, „dass, bei gleicher Bedingung der Temperatur, Wasser stets dasselbe Volum eines zusammengedrückten Gases aufnimmt, wie Wasser unter dem gewöhnlichen Luftdrucke; da aber der Raum, den ein Gas einnimmt, sich umgekehrt verhält, wie der auf ihm lastende Druck, so folgt, dass Wasser unter einem um eine, zwei, drei u. s. w. Atmosphären vermehrten Drucke von einem Gase eine Menge aufnimmt, welche bei dem gewöhnlichen Luftdrucke ein-, zwei-, dreimal u. s. w. mehr Raum einnehmen würde, als die, welche vom Wasser unter dem Drucke einer Atmosphäre absorbirt wird."

Zwei Jahre darauf fand Dalton, dass, wenn man ein Gemisch von zwei oder mehr Gasen, welche nicht chemisch auf einander wirken, mit Wasser schüttelt, ein jedes genau in dem Verhältniss aufgenommen wird, als es geschehen wäre, wenn dieselbe Gewichtsmenge des Gases den gegebenen Raum allein ausgefüllt haben würde, und folglich die Löslichkeit eines jeden Gases allein von dem Drucke abhängt, unter dem es steht.

So ist der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffes bei 0^0 und dem Drucke von 760 mm 0,04114 und der des Stickstoffes 0,02035 oder mit anderen Worten, ein Raumtheil Wasser löst unter diesen Bedingungen von reinem Sauerstoff 0,04114 Raumtheile und von reinem Stickstoff 0,02035 Raumtheile. Bringt man aber Luft mit Wasser in Berührung, so werden sich beide Gase in einem anderen Verhältnisse lösen, welches man leicht berechnen kann. 100 Raumtheile Luft enthalten im Durchschnitt:

Sauerstoff . . .	20,96
Stickstoff . . .	79,04
	100,00

[1]) Phil. Trans. 1803.

Der partielle Druck des Sauerstoffes, in Atmosphären ausgedrückt, ist 0,2096 und der des Stickstoffes 0,7904, und die Mengen, welche sich in einem Raumtheile Wasser auflösen, sind daher:

$$0{,}2096 \times 0{,}04114 = 0{,}008624,$$
$$0{,}7904 \times 0{,}02035 = 0{,}016746.$$

Hieraus berechnet sich, dass 100 Raumtheile in Wasser gelöster Luft folgende Zusammensetzung haben und dieselbe stimmt scharf überein mit der, welche Dalton's Versuche ergaben:

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff . . .	65,08	65,09
Sauerstoff . . .	34,92	34,91
	100,00	100,00

Die Richtigkeit von Dalton's Gesetz wurde von Bunsen ferner bewiesen für Gemische von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, von Kohlenmonoxyd und Sumpfgas und von Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Alle Gase, welche dem Gesetze des partiellen Druckes folgen, entweichen wieder aus der Lösung, wenn ihr Druck vermindert wird, entweder durch die Luftpumpe oder, wenn man die Flüssigkeit mit einem grossen Volum eines anderen indifferenten Gases in Berührung bringt. Setzt man Trinkwasser, Bier, Champagner u. s. w. der Luft aus, so stehen sie ab oder werden schaal, indem das darin enthaltene Kohlendioxyd entweicht. Im Wasser gelöste Gase werden auch durch Kochen ausgetrieben, nicht nur, weil sie in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem, sondern auch weil der Wasserdampf dabei als indifferentes Gas wirkt.

Gase, welche reichlich löslich in Wasser sind, folgen dem Gesetze von Henry entweder nicht, oder nur innerhalb gewisser Grenzen, wie z. B. Ammoniak, welches erst bei 100° sich dem Drucke proportional auflöst. Andere, wie die Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe, bilden Ausnahmen, weil sie mit Wasser eigenthümliche lose Verbindungen eingehen (siehe diese Verbindungen), oder, wie z. B. Chlor, dem Gesetze von Boyle erst bei einer hohen Temperatur folgen.

Mallet hat den Vorschlag gemacht, die verschiedene Löslichkeit des Sauerstoffes und Stickstoffes in Wasser zu benutzen, um aus der Luft möglichst reinen Sauerstoff abzuscheiden. Wie schon erwähnt, enthält die in Wasser gelöste Luft 35 Proc. Sauerstoff. Treibt man das Gasgemisch durch Kochen aus und schüttelt es dann mit Wasser, so lösen sich die Gase nun in dem folgenden Verhältnisse:

Sauerstoff	47,5
Stickstoff	52,5
	100,0

Wiederholt man diese Versuche, so erhält man nach der achten Absorption ein Gas, das 97,3 Proc. Sauerstoff enthält oder fast rein ist.

(160) Um die Absorptionscoëfficienten der Gase zu bestimmen, benutzt man zwei Methoden, die beide von Bunsen herrühren, welcher

Fig. 109.

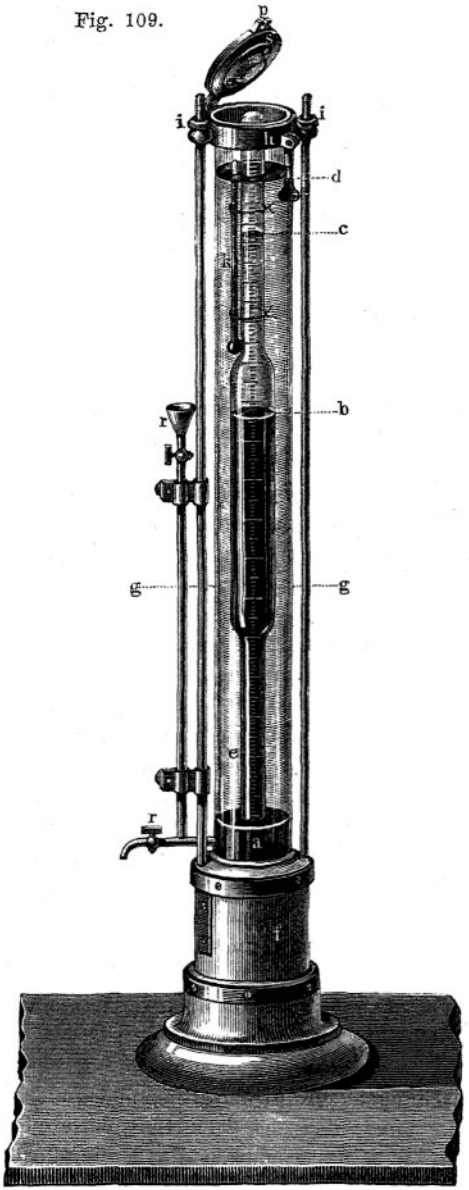


Fig. 110.

zuerst diesen Gegenstand ausführlich und mit grosser Genauigkeit untersuchte.

Leicht lösliche Gase, wie Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Chlor und Ammoniak, welche natürlich vollkommen rein sein müssen, leitet man längere Zeit durch eine grössere Menge luftfreien Wassers, dessen Temperatur während des Einleitens ganz constant erhalten wird. Wenn die Flüssigkeit vollständig gesättigt ist, beobachtet man den Barometerstand und misst dann eine bestimmte Menge der Lösung ab, mit der Vorsicht, dass kein Gas verloren geht, und bestimmt darin die aufgelöste Menge nach bekannten analytischen Methoden. Wenn ein Gas nicht sehr löslich ist, so verändert sich das Volum des Wassers so wenig, dass man es vernachlässigen kann. In den meisten Fällen jedoch nimmt das Volum beträchtlich zu, und man muss dann entweder das specifische Gewicht der Lösung bestimmen; oder man sättigt eine kleine Menge Wasser mit dem Gase und ermittelt die Gewichtszunahme.

Den Absorptionscoëfficienten wenig löslicher Gase bestimmte Bunsen mit seinem Absorptiometer, Fig. 109 (a. v. S.), welcher wesentlich aus zwei Theilen besteht. Die Eudiometerröhre *e*, welche mit einer Theilung versehen und genau calibrirt ist, wird auf gewöhnliche Weise über Quecksilber theilweise mit dem Gase gefüllt und dessen Volum mit allen Vorsichtsmaassregeln genau bestimmt. Dann fügt man eine bestimmte Menge luftfreien Wassers hinzu und schliesst das untere offene Ende, indem man es mit der Schraube gegen eine Kautschukplatte presst, welche an dem kleinen eisernen Gestelle *a a*, Fig. 110, befestigt ist. Man bringt dann die so geschlossene Eudiometerröhre in den Glascylinder *g g*, der auf einem Holzfusse befestigt ist und etwas Quecksilber und darüber Wasser enthält und mit einem Deckel luftdicht verschlossen werden kann. Das Instrument wird dann gut geschüttelt, um eine vollständige Absorption zu erzielen, und die Eudiometerröhre von Zeit zu Zeit durch Aufschrauben mit dem äusseren Quecksilber in Verbindung gesetzt, damit sich der Druck im Innern ausgleichen kann. Wenn sich das Volum des Gases nicht mehr ändert, so beobachtet man die Temperatur des äusseren Wassers mit dem kleinen Thermometer *k*, liest das Volum des nicht absorbirten Gases genau ab und hat dann alle Daten, um den Absorptionscoëfficienten zu berechnen.

(161) Das in der Natur vorkommende Wasser. Chemisch reines Wasser kommt nicht in der Natur vor, selbst Regen und Schneewasser enthalten stets, ausser Gasen, welche sie aus der Luft absorbirt haben, andere Beimischungen, die in der Atmosphäre als Dampf oder Staub enthalten sind. Sowie das aus der Atmosphäre niederfallende Wasser den Boden berührt, nimmt es daraus die darin auflösbaren Stoffe auf und gelangt so schliesslich mit verschiedenen Beimischungen beladen wieder in den Ocean zurück, aus dem es ursprünglich kam.

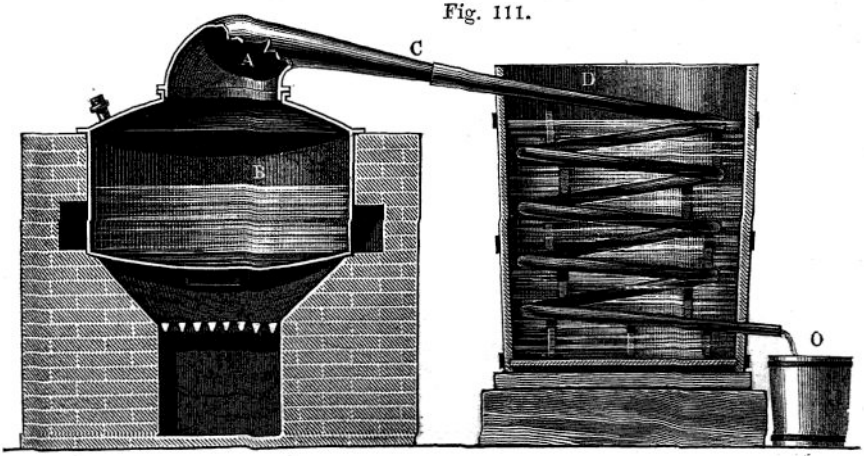
Um Wasser von darin aufgeschwemmten Verunreinigungen zu befreien, filtrirt man es. Im Kleinen, wie im Laboratorium, geschieht

dies, indem man es durch ein Filter von ungeleimtem Papier laufen lässt, welches man in einen Glastrichter steckt, und um Wasser im Grossen zu filtriren, lässt man es durch Schichten von Sand oder Kies sickern. Trinkwasser filtrirt man durch gröblich gepulverte Holzkohle, welche nicht nur die darin aufgeschwemmten Beimischungen zurückhält, sondern auch gewisse darin gelöste Körper, wie später näher erörtert wird.

Die in den natürlichen Wässern gelösten Bestandtheile sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig mit Wasserdampf. Erstere lassen sich daher einfach durch Destillation beseitigen, während die letzteren je nach ihrer Natur auf andere Weise entfernt werden müssen.

Reines destillirtes Wasser stellt man aus Regen- oder Quellwasser dar, das man aus einer Blase destillirt, die mit einem von kaltem

Fig. 111.

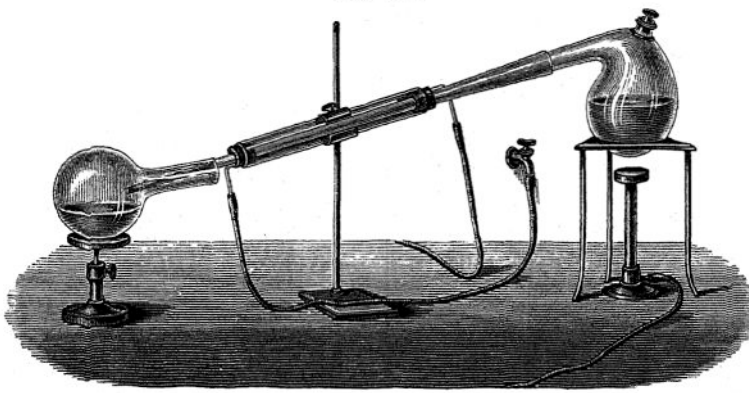


Wasser umgebenen Schlangenrohre verbunden ist, welches aus Zinn, Silber oder Platin besteht, Fig. 111; Glas lässt sich nicht dazu verwenden, da Wasser aus ihm Spuren alkalischer Silicate aufnimmt. Alle nicht flüchtigen Körper werden entfernt, wenn der Apparat so eingerichtet ist, dass von dem kochenden Wasser nichts überspritzen kann. Solch destillirtes Wasser enthält stets eine kleine Menge von Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht nachweisen und seine Menge quantitativ bestimmen kann.

Man benutzt dazu eine alkalische Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid, welche in einer Lösung von Ammoniak oder Ammoniumsalz, je nach der Concentration, entweder einen braunen Niederschlag oder eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung erzeugt, und letztere ist um so heller, je verdünnter die Ammoniaklösung ist; denn sie beruht ebenfalls auf der Bildung des braunen Niederschlages, welcher aber wegen seiner feinen Vertheilung sich nur sehr schwierig absetzt.

(162) Um Ammoniak quantitativ zu bestimmen, stellt man sich die Nessler'sche Lösung dar durch Auflösen von 35 g Kaliumjodid und 13 g Quecksilberchlorid in ungefähr 800 ccm heissem Wasser und setzt dann eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid allmälig zu, bis sich gerade ein nicht mehr verschwindender rother Niederschlag bildet. Man löst dann 100 g Aetzkali in der Flüssigkeit auf und verdünnt die kalte Lösung zu einem Liter und lässt sie durch Absetzen sich klären. Von dem zu prüfenden Wasser bringt man 50 ccm in einen hohen Cylinder von weissem Glase, setzt 2 ccm von Nessler's Lösung hinzu und rührt gut um. Wenn die geringste Menge Ammoniak vorhanden ist, so entsteht obige Färbung. Man vergleicht dann dieselbe mit der Färbung, welche die Nessler'sche Lösung in einer sehr verdünnten Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt erzeugt. Diese Lösung erhält man, indem man 3,15 g Ammoniumchlorid

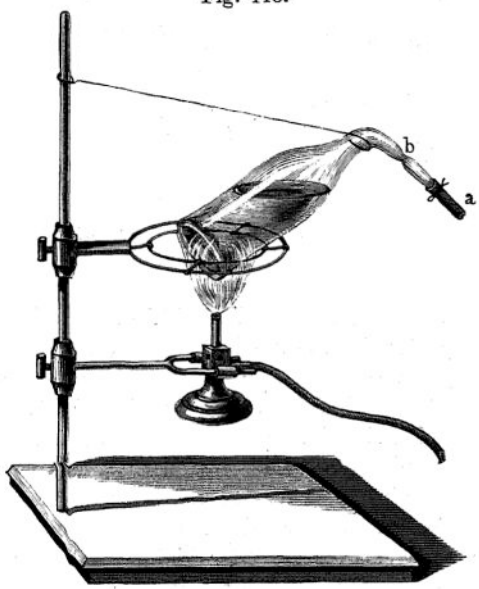
Fig. 112.



in 1 Liter Wasser löst; jeder Cubikcentimeter entspricht dann 1 mg Ammoniak. Ausser Ammoniak enthält destillirtes Wasser auch flüchtige organische Körper; dieselben, sowie das Ammoniak, entfernt man, indem man das Wasser mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und Aetzkali aus einer mit einem Kühler verbundenen Retorte (Fig. 112) destillirt; die organischen Körper werden dann zerstört und das Ammoniak geht mit den ersten Antheilen des Dampfes über. Man fängt das condensirte Wasser in verschiedenen Fractionen auf und untersucht jede auf Ammoniak; sobald keine Spur mehr nachzuweisen ist, sammelt man das jetzt kommende besonders auf. Aus den noch ammoniakhaltigen Antheilen kann durch eine zweite ebenso ausgeführte Destillation noch eine grössere Menge ammoniakfreies Wasser gewonnen werden. Ammoniakfreies Wasser wird auch erhalten, wenn man es unter Zusatz von etwas saurem Natriumsulfat destillirt, welches das Ammoniak vollständig zurückhält (Stas).

(163) Kohlendioxyd, welches in der Luft und im Boden enthalten ist, findet sich ebenfalls gewöhnlich in destillirtem Wasser und kann einfach durch Kochen entfernt werden, und ebenso Stickstoff und Sauerstoff, welche das Wasser aus der Luft absorbiren. Um so gereinigtes Wasser ganz luftfrei zu erhalten, muss es in zugeschmolzenen Glasgefässen, in welchen es gekocht wurde, aufbewahrt werden. Zu diesem Zwecke benutzt man den Apparat Fig. 113. Man lässt das Wasser eine halbe Stunde lang ruhig kochen, presst dann den Gummischlauch *a*, aus welchem der Dampf ausströmt, mit den Fingern zusammen und schmilzt den Hals der Flasche bei *b* zu. Sehr eigenthümlich ist, dass auf diese Weise behandeltes Wasser stets noch eine

Fig. 113.



kleine Menge Stickstoff enthält, selbst wenn man es Stunden lang kochen lässt; denn wenn man den Dampf condensirt, sammelt sich ein kleines Bläschen von Stickstoff an, und es scheint unmöglich zu sein, Wasser ganz frei von Stickstoff zu erhalten [1]).

Die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, welche Wasser aus der Luft aufnimmt, stehen, wenn das Wasser rein ist, stets in einem bestimmten Verhältnisse zu einander. 100 Theile in Wasser gelöster Luft enthalten nämlich immer:

Sauerstoff	34,08
Stickstoff	65,92
	100,00

[1]) Grove, Chem. Soc. Journ. [2] **1**, 263.

1000 Raumtheile reines Wasser lösen unter dem Drucke von 760 mm bei 0^0 24,71 Raumtheile und bei 15^0 17,95 Raumtheile dieses Gasgemisches.

(164) Wenn Wasser organische Körper enthält, welche sich leicht oxydiren, so nimmt der Sauerstoffgehalt ab oder verschwindet ganz, wie die folgenden Analysen der im Wasser der Themse enthaltenen Luft zeigen (Miller).

Ein Liter enthält in Cubikcentimetern	Kingston	Hammersmith	Somerset House	Greenwich	Woolwich	Erith
Luft	52,7	—	62,9	71,25	63,05	74,3
Kohlendioxyd .	30,3	—	45,2	55,6	48,3	57
Sauerstoff . . .	7,4	4,1	1,5	0,25	0,25	1,8
Stickstoff . . .	15,0	15,1	16,2	15,4	14,5	15,5
Verhältniss von Stickstoff zu Sauerstoff . .	1 : 2,0	1 : 3,7	1 : 10,5	1 : 60,1	1 : 52,0	1 : 8,1

Diese Tabelle zeigt, dass das Verhältniss, in welchem die beiden Gase in Wasser gelöst sind, oberhalb Londons, bei Kingston, ziemlich das normale ist, der Sauerstoffgehalt des Wassers durch den Zufluss der Kloakenwässer fortwährend abnimmt, und erst unterhalb Londons, bei Erith, wieder eine Zunahme zeigt und sich dem normalen Verhältnisse nähert.

Die Analyse der in einem Wasser gelösten Gase kann folglich dazu dienen, um zu zeigen, ob solches als Trinkwasser benutzt werden kann oder nicht, oder ob es grössere oder kleinere Mengen in Zersetzung begriffener organischer Stoffe enthält. Miller giebt an, dass Wasser, welches auf einen Raumtheil Sauerstoff mehr als zwei Raumtheile Stickstoff enthält, als Trinkwasser unbrauchbar ist; jedenfalls ist solches Wasser immer verdächtig.

Um die im Wasser aufgelösten Gase zu sammeln, benutzt man den Apparat, der in Fig. 114 dargestellt ist. Der Rundkolben, welcher 500 bis 1000 ccm Wasser hält, ist mit einer Kugelröhre durch eine dicke Kautschukröhre verbunden. Nachdem der ganze Apparat mit dem Wasser gefüllt ist, wird der Kautschukschlauch durch eine Klemmschraube zusammengepresst und das in der Kugel befindliche Wasser zum Kochen erhitzt, um alle darin und in der Röhre enthaltene Luft auszutreiben, wobei das Ende der Röhre unter Quecksilber taucht. Wenn alle Luft ausgetrieben ist, öffnet man die Klemme und erhitzt nun das Wasser im Kolben zum Kochen, lässt wenigstens eine Stunde

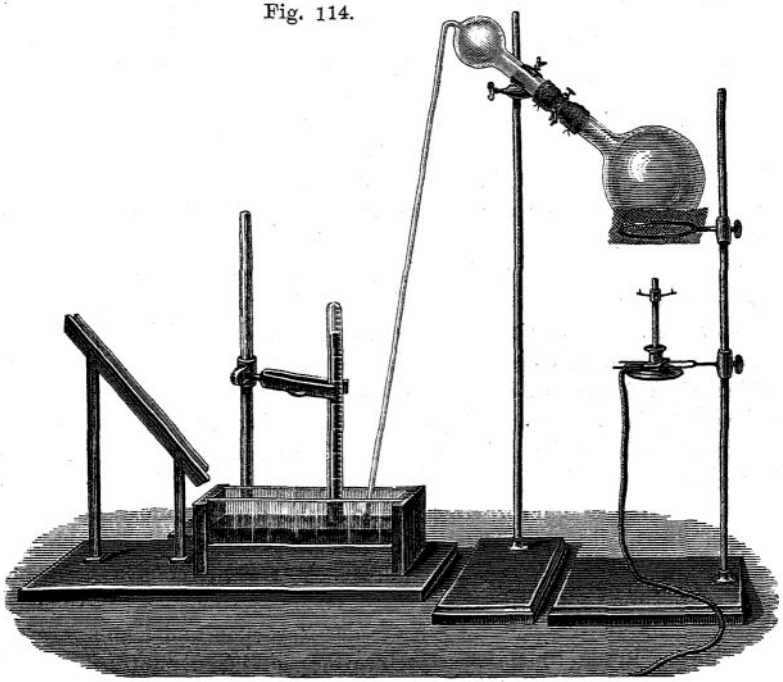
heftig sieden und fängt die ausgetriebene Luft in dem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer auf.

Noch einfacher lassen sich die im Wasser gelösten Gase aufsammeln, wenn man eine Geissler'sche Quecksilberluftpumpe zur Verfügung hat, welche in physiologischen Instituten benutzt wird, um die im Blute enthaltenen Gase aufzufangen.

(165) Die in der Natur vorkommenden Gewässer sind: Regenwasser, Quellwasser, Flusswasser und Seewasser.

Regenwasser ist das reinste Wasser, enthält aber, wie schon erwähnt, kleine Mengen anderer Körper, welche es aus der Luft auf-

Fig. 114.



nimmt, wie Ammoniak oder Ammoniumsalze, namentlich salpetrigsaures und kohlensaures Ammonium, sowie Kochsalz, welches aus dem Meerwasser stammt und in der Atmosphäre, sowie auf der Erdoberfläche immer vorhanden ist. „Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Grösse nach wechselnden, aber, wie es scheint, nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, dem kleinen

Organismen die Salze zuzuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen“ [1]).

Regenwasser enthält ferner, ausser den in der Atmosphäre vorkommenden Gasen (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd) organische Stoffe, welche entweder als Gase in der Luft vorkommen, oder die darin als feiner Staub vertheilt sind und deren Gegenwart sich in den Sonnenstäubchen kundgiebt. Alle solche Beimischungen wechseln natürlich sehr mit dem Orte, wo der Regen fällt, und die Bestimmung derselben im gefallenen Regen ist von grosser Wichtigkeit; denn durch sie wird das chemische Klima eines Ortes bestimmt. Der Regen, welcher in grösseren Städten und namentlich Fabrikstädten fällt, wo grosse Mengen von Steinkohlen täglich verbrannt werden, hat stets eine saure Reaction und enthält schweflige Säure oder Schwefelsäure, welche aus dem in den Kohlen stets vorkommenden Schwefelkies abstammen. Smith fand, dass in Manchester im Regenwasser manchmal 0,05 Proc. Schwefelsäure vorkommen.

Ausserdem unterscheidet sich der Stadtregen von dem Landregen dadurch, dass er mehr organische und unorganische Stickstoffverbindungen enthält.

(166) Quellwasser, einerlei, ob es aus an der Oberfläche liegenden oder tiefer liegenden Quellen kommt, ist immer viel unreiner als Regenwasser. Die darin aufgelösten Bestandtheile sind natürlich sehr verschieden und wechseln je nach der Natur des Bodens oder der geologischen Schichten, in welchen das Wasser entspringt oder durch welche es dringt. Manche Quellen enthalten nur Spuren fremder Bestandtheile, andere sind reicher daran. Dieselben sind gewöhnlich die Carbonate des Calciums und Magnesiums, und in kleinerer Menge die des Eisens und Mangans. Diese in reinem Wasser unlöslichen Salze werden durch die zugleich vorhandene Kohlensäure in Lösung gehalten. Andere Salze, welche fast nie in einem Quellwasser ganz fehlen, sind die Sulfate des Calciums und Magnesiums und Carbonate, Chloride, Sulfate, Nitrate und Silicate des Natriums und Kaliums. Die gasförmigen Bestandtheile des Quellwassers sind Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Letztere verleiht dem Wasser seinen erfrischenden Geschmack, den es verliert, wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, indem die Kohlensäure verdunstet. Die Menge der Kohlensäure im Quellwasser wechselt sehr, ist aber stets grösser als die, welche im Regen enthalten ist.

Quellen, welche aus bedeutender Tiefe kommen oder in vulcanischen Herden entspringen, haben immer eine höhere Temperatur, als die mittlere Jahrestemperatur des Ortes. Manche derselben strömen unter dem Drucke des Wasserdampfes oder von Gasen als Sprudel oder Springquellen aus. Von Alters her sind die Springquellen

[1]) Bunsen u. Kirchhoff, Pogg. Ann. **110**, 167.

oder Geisirs Islands berühmt, welche von Bunsen genau untersucht worden sind. In den letzten Jahren hat man ähnliche heisse Sprudelquellen in Neuseeland entdeckt; die grossartigsten finden sich aber in den Vereinigten Staaten in dem Gebiete des Yellow-Stone-Flusses.

Mineralwasser nennt man heisse oder kalte Quellen, welche mit verschiedenen Gasen, namentlich Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff, *oder mit Salzen beladen sind. Ist ihr Wasser wärmer* als die Luft, so werden sie Thermen genannt, wozu die folgenden gehören:

	Temperatur der Quelle
Wildbad	37,5°
Aachen	44° bis 57,5°
Vichy	45°
Bath	47°
Baden-Baden	67,5°
Wiesbaden	70°
Karlsbad	75°
Trincheras (Venezuela)	97°

Die Mineralwasser zerfallen nach ihren Bestandtheilen in verschiedene Gruppen.

Säuerlinge sind kalte Wasser, welche reich an Kohlensäure sind und nur kleine Mengen von Kochsalz, doppeltkohlensaurem Natrium und anderen Salzen enthalten (Selters, Apollinaris).

Die alkalischen Wasser enthalten grössere Mengen von doppeltkohlensaurem Natrium neben Kochsalz und Glaubersalz, sind entweder warm (Ems) oder kalt und oft reich an Kohlensäure. Fehlt das kohlensaure Natrium oder tritt es gegen die anderen Salze zurück, so nennt man das Wasser salinisch, und nach dem in grösster Menge darin enthaltenen Salze unterscheidet man: Glaubersalzwasser (Marienbad), Bitterwasser, welche Bittersalz und Chlormagnesium führen (Friedrichshall, Seidschütz, Epsom). Andere enthalten ziemlich gleiche Mengen von kohlensaurem und schwefelsaurem Natrium oder Kochsalz und werden alkalisch-salinische Wasser genannt (Karlsbad, Teplitz). Stahl- oder Eisenwasser enthalten vorwiegend kohlensaures Eisenoxydul in Kohlensäure gelöst (Pyrmont, Spaa), während Schwefelwasser Schwefelwasserstoff und Sulfide der Alkalimetalle enthalten (Aachen, Harrogate). Es giebt auch heisse Quellen, welche nur sehr kleine Mengen von Salzen in Lösung enthalten, aber ihrer Temperatur wegen als Heilbäder benutzt werden (Pfäffers 44°, Gastein 35°, Bath 47°).

Soolwasser oder Salzsoolen führen vorzugsweise Kochsalz, welches daraus gewonnen wird. Dieselben enthalten häufig Brom und auch Jodverbindungen und werden dann zu Bädern benutzt (Kreuznach).

(167) Die genaue Bestimmung der im Wasser aufgelösten mineralischen Stoffe ist eine Aufgabe, welche nur ein geübter Analytiker lösen kann. Dem Arzte, sowie dem Geologen, ist es von grosser Wichtigkeit, genaue Analysen der Mineralwasser zu haben, und solche Analysen müssen von Zeit zu Zeit wiederholt werden, da die qualitative und quantitative Zusammensetzung solcher Wasser häufig sich ändert. Die beiden folgenden Beispiele zeigen, welche äusserst verwickelte Constitution manche Mineralwasser haben.

1000 Theile der beiden Mineralwasser, in welchen Bunsen die Metalle Rubidium und Cäsium entdeckte, enthalten:

	Dürkheim	Baden-Baden
Doppeltkohlensaures Natrium . . .	0,28350	1,475
Doppeltkohlensaures Magnesium . .	0,01460	0,712
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul . .	0,00848	0,010
Doppeltkohlensaures Manganoxydul .	Spur	Spur
Schwefelsaures Calcium	—	2,202
Chlorcalcium	3,03100	0,463
Chlormagnesium	0,39870	0,126
Chlorstrontium	0,00818	—
Schwefelsaures Strontium	0,01950	0,023
Schwefelsaures Baryum	—	Spur
Chlornatrium	12,71000	20,834
Chlorkalium	0,09660	1,518
Bromkalium	0,02220	Spur
Chlorlithium	0,03910	0,451
Chlorrubidium	0,00021	0,0013
Chlorcäsium	0,00017	Spur
Alaunerde	0,00020	—
Kieselerde	0,00040	1,230
Freie Kohlensäure	1,64300	0,456
Stickstoff	0,00460	—
Schwefelwasserstoff	Spur	—
Salpetersäure in Verbindung mit Basen	—	0,030
Phosphorsaure Salze	Spur	Spur
Arsensäure	—	Spur
Ammoniumsalze	Spur	0,808
Kupferoxyd	—	Spur
Organische Stoffe	Spur	Spur
	18,28028	26,6393

Alles Quellwasser enthält neben Salzen auch organische Stoffe in Lösung. Dieselben sind entweder Zersetzungsproducte von Pflanzen- oder thierischen Stoffen. Gutes Trinkwasser darf nur wenige derselben enthalten, namentlich muss es aber frei von animalischen Stoffen sein; denn es ist jetzt sicher nachgewiesen, dass gewisse Bacterien die

Ursache epidemischer Krankheiten sind, wie Cholera, Typhus u. s. w. Besonders verdächtig ist das Pumpenwasser, wenn die Quelle, wie es so häufig vorkommt, nicht weit von einer Senkgrube entfernt ist.

Die Hauptbestandtheile des Thierkörpers bilden eine Classe von Verbindungen, welche man Albuminoïde nennt und zu welchen das Eiweiss, der Faserstoff des Fleisches u. s. w. gehören. Dieselben sind alle reich an Stickstoff und gehen im todten Zustande sehr leicht in Zersetzung und Fäulniss über, wobei der Stickstoff entweder als Ammoniak austritt, oder in Gegenwart von Alkalien zu salpetriger Säure oder Salpetersäure oxydirt wird.

(168) Um Ammoniak in einem Wasser nachzuweisen und zu bestimmen, destillirt man es mit krystallisirter Soda, welche das Ammoniak austreibt, und bestimmt es dann im Destillat mit Nessler's Lösung, wie oben angegeben wurde. Die Gegenwart der Säuren des Stickstoffes ermittelt man durch die gewöhnlichen Reagentien in einer durch Eindampfen stark concentrirten grösseren Menge des Wassers.

Um dieselben quantitativ zu bestimmen, erhitzt man das Wasser mit Kalilauge und Aluminiumblech, wodurch sich Wasserstoff entwickelt, welcher die Säuren zu Ammoniak reducirt, das dann wie oben bestimmt wird.

Quellwasser kann auch, nicht, oder nur theilweise in Zersetzung begriffene Albuminoïde enthalten, und diese können durch zwei verschiedene Methoden bestimmt werden.

Man destillirt das Wasser mit übermangansaurem Kalium, welches den Stickstoff der Albuminoïde in Ammoniak verwandelt (Wanklyn und Chapman).

Man dampft das Wasser zur Trockne ab und unterwirft den Rückstand einer organischen Verbrennungsanalyse, wodurch nicht nur die Menge des Stickstoffes, sondern auch zugleich die des Kohlenstoffes der organischen Substanzen ermittelt wird (Frankland und Armstrong).

Reines Quellwasser enthält immer nur unbedeutende Mengen von Chlor, und wenn solches in grösserer Quantität vorkommt, so deutet dies in den meisten Fällen auf eine Verunreinigung mit Fäcalmassen hin. Das Kochsalz (Chlornatrium), welches wir so reichlich geniessen, wird nämlich aus dem Körper wieder im Urin und den Excrementen entfernt. Wasser, welches chlorhaltig ist, kann natürlich auch ganz unschädlich sein, wenn es in der Nähe des Meeres oder aus salzführenden Schichten entspringt. Dagegen sind wir sicher, dass Trinkwasser, welches nur sehr wenig oder gar kein Chlor enthält, nicht mit dem Inhalt von Senkgruben in Berührung kam.

Das Wasser von Ulleswater, einem Gebirgssee in Cumberland, enthält einen Theil Chlor, und Pumpenwasser in Manchester über 40 Theile in 100000 Theilen. Alles Trinkwasser, welches mehr als 3 Theile Chlor in 100000 Theilen enthält, ist immer verdächtig;

natürlich nur dann, wenn es nicht aus einem an und für sich salzhaltigen Boden stammt. Folgende Tabelle zeigt den Unterschied zwischen einem guten und einem schlechten Trinkwasser; der Ausdruck Härte wird weiter unten erklärt werden [1]).

	Ein Liter enthält in Grammen:	
	Schlechtes Pumpenwasser einer Fabrikstadt	Manchester-Trinkwasser
Gesammtmenge der aufgelösten Bestandtheile	0,5300	0,0062
Ammoniak	0,0043	0,00007
Ammoniak als Albuminoïde .	0,009	0,000065
Stickstoff als Nitrite u. Nitrate	0,0078	0,00027
Chlor	0,0690	0,0008
Gesammthärte	21,6	3,7
Bleibende Härte	14,4	0,0
Temporäre Härte	7,2	3,7

Das Trinkwasser Manchesters ist Regenwasser, welches auf die mit Moorland bedeckten Berge Derbyshires fällt und in den Thälern in grossen Reservoiren gesammelt wird.

(169) Flusswasser. Die im Wasser von Bächen oder Flüssen aufgelösten Bestandtheile sind natürlich sehr verschieden, je nach der Natur des Bodens, über welchen sie fliessen. Fluss- und Quellwasser zerfallen in zwei Classen, in harte Wasser und weiche Wasser. Hartes Wasser enthält Kalk- und Magnesiasalze in Lösung und eignet sich nicht zum Waschen, da es mit Seife keinen Schaum giebt, weil sich unlösliche fettsaure Salze von Calcium und Magnesium bilden und erst, wenn diese Verbindungen ausgeschieden sind, bildet sich Seifenschaum. Der Kalk und die Magnesia sind entweder als Sulfat oder als Carbonat anwesend. Wenn nur Carbonate anwesend sind, so wird das Wasser durch Kochen weich, indem die Kohlensäure, welche die Carbonate in Lösung hält, entweicht. Auch durch Zusatz von so viel Kalkmilch, dass alle freie Kohlensäure gebunden wird, kann solches Wasser weich gemacht werden. Ist aber die Härte durch Anwesenheit von schwefelsauren Salzen bedingt, so wird es durch Kochen nicht weich und wird daher bleibend hart genannt zum Unterschiede von dem vorübergehend harten, welches Carbonate enthält.

Um die Härte eines Wassers zu bestimmen, stellt man sich eine Lösung von 10 g guter Oelseife in einem Liter verdünnten, etwa 35 procentigen Weingeistes dar und stellt dieselbe so ein, dass 1 ccm einem Milligramm Calciumcarbonat entspricht. Zu diesem Zwecke löst man 1 g Kalkspath in Salzsäure auf, dampft die Lösung ein und er-

[1]) Die Methoden der Wasseranalyse sind ausführlich beschrieben in Tiemann-Gärtner, Chemische und mikroskopisch-bacteriologische Untersuchung des Wassers, 3. Aufl. (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig); R. Fresenius, Quantitative Analyse; A. Classen, Quantitative Analyse.

hitzt den Rückstand, um alle überschüssige Salzsäure zu entfernen, und löst dann das Calciumchlorid in einem Liter destillirten Wassers auf. Von dieser Lösung bringt man dann 12 ccm in eine Stöpselflasche, verdünnt dieselbe mit destillirtem Wasser auf 70 ccm und setzt die Seifenlösung aus einer Bürette allmälig zu, bis nach heftigem Schütteln ein dicker bleibender Schaum sich bildet. Wenn die Seifenlösung die richtige Stärke hat, so sind dazu 13 ccm nöthig, da 70 ccm destillirtes Wasser allein 1 ccm der Seifenlösung erfordern, um einen bleibenden Schaum zu erzeugen.

Man nimmt dann eine gemessene Menge des zu untersuchenden Wassers und behandelt es ebenso. In England wendet man dazu 70 ccm an, indem dann jeder Cubikcentimeter der Seifenlösung einem Gran Calciumcarbonat in 70000 Gran oder einer Gallon entspricht, während man in Deutschland die Seifenlösung gewöhnlich so titrirt, dass 1 ccm gleich ist einem Theile Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser. Die gefundene Härte drückt man in Graden aus, d. h. man versteht hierunter, wie viel Theile Calciumcarbonat oder die entsprechende äquivalente Menge anderer Calcium- oder Magnesiumsalze in 70000 (England) oder 100000 Theilen (Deutschland) des Wassers enthalten sind.

So hat das Themsewasser, welches durch die Kreideformation fliesst, die Härte von 15°, oder es enthält in der Gallon 15 Gran Calciumcarbonat; das Manchester-Trinkwasser, welches nur mit dem Sandstein der Kohlenformation in Berührung kommt, hat die Härte von 3,7°, und das Wasser des Balasees im Schiefergebirge von Wales nur 1,3°.

Wasser, welches härter ist als 16°, muss mit destillirtem Wasser verdünnt werden, da in sehr hartem Wasser Seife überhaupt keinen Schaum erzeugt.

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung einiger englischen und schottischen Flüsse, welche im Liter enthalten:

	Themse	Trent	Dee	Don
Calciumcarbonat	0,1543	0,0046	0,0121	0,0319
Calciumsulfat	0,0426	0,3079	0,0017	0,0019
Calciumnitrat	0,0024	—	—	—
Magnesiumcarbonat	0,0179	0,0809	0,0051	0,0153
Natriumchlorid	0,0259	0,2519	0,0103	0,0180
Kieselerde	0,0080	0,0103	0,0020	0,0074
Eisenoxyd und Alaunerde . .	0,0039	0,0071	0,0009	0,0039
Calciumphosphat	Spur	Spur	Spur	Spur
Organische Materie	0,0339	0,0526	0,0220	0,0437
Gesammtmenge	0,2889	0,7153	0,0541	0,1221
Härte	15,0	26,5	1,5	3,0

(170) In dicht bevölkerten Gegenden und namentlich in Fabrikdistricten sind die fliessenden Gewässer durch Fäcalmassen oder Abfälle von Fabriken immer mehr oder weniger verunreinigt. In einigen Grafschaften Englands, wie z. B. in Lancashire, sind die Flüsse und Bäche in einem so schrecklichen Zustande, dass die Regierung sich veranlasst sah, eine Commission zu ernennen, um die Sache gründlich zu untersuchen und Vorschläge zur *Abhülfe dieses Uebelstandes* zu machen. Aus dem Berichte der Commission ist die folgende Tabelle entnommen; dieselbe zeigt, welche Masse von Verunreinigungen dem ursprünglich reinen Wasser der Flüsse Irwell und Mersey in ihrem Laufe durch Lancashire zugeführt werden. 100000 Theile des Wassers enthalten:

	Irwell		Mersey	
	In der Nähe der Quelle	Unterhalb Manchester	Einer der Zuflüsse	Unterhalb Stockports
In Lösung befindliche feste Bestandtheile . . .	7,8	55,80	7,62	39,50
Organischen Kohlenstoff .	0,187	1,173	0,222	1,231
Organischen Stickstoff . .	0,025	0,332	0,000	0,601
Ammoniak	0,004	0,740	0,002	0,622
Stickstoff in den Nitraten und Nitriten . . .	0,021	0,707	0,021	0,000
Gesammtmenge des gebundenen Stickstoffes . .	0,049	1,648	0,023	1,113
Chlor	1,15	9,63	0,94	—
Temporäre Härte	3,72	15,04	4,61	10,18
Gesammthärte	3,72	15,04	4,61	10,18
Suspendirte Stoffe:				
Organische	0	2,71	0	—
Mineralische. . . .	0	2,75	0	—
Gesammtmenge. . .	0	5,46	0	—

Die Zahlen zeigen, dass, nachdem die Irwell durch Manchester geflossen ist, der Gehalt an Salpetersäure und Ammoniak 300- bis 400mal grösser ist, als der im Wasser in der Nähe der Quelle enthaltene, und die Gesammtmenge des gebundenen Stickstoffes von 0,049 auf 1,648 gestiegen ist.

Ein kleiner Theil dieses Stickstoffes rührt vom Regenwasser her, welches im Durchschnitt in 100000 Theilen 0,032 Theile in der Form von Ammoniak und Nitraten enthält. Zieht man diese Menge von der Gesammtmenge ab, so bleiben 1,415 Theile Stickstoff, welche aus dem Zufluss der Aborte herrühren. Nun enthält das Kloakenwasser Londons in 100000 Theilen ungefähr 10 Theile Stickstoff als Ammoniak und Nitrate. Wenn man folglich 14 Theile dieser Flüssigkeit mit 86 Theilen Wasser mischt, so erhält man ein Wasser, das, was die organischen

Verunreinigungen betrifft, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das des Manchester Flusses.

(171) Meerwasser. Das Salzwasser des Meeres hat in verschiedenen Gegenden eine ziemlich constante Zusammensetzung, wie folgende Beispiele zeigen:

Wasser des Irischen Canals im Sommer 1870.

1000 Gewichtstheile des Wassers enthalten:

Natriumchlorid	26,43918
Kaliumchlorid	0,74619
Magnesiumchlorid	3,15083
Magnesiumbromid	0,07052
Magnesiumsulfat	2,06608
Magnesiumcarbonat	Spur
Magnesiumnitrat	0,00207
Calciumsulfat	1,33158
Calciumcarbonat	0,04754
Lithiumchlorid	Spur
Ammoniumchlorid	0,00044
Eisencarbonat	0,00503
Kieselerde	Spur
	33,85946

Als Controlanalyse wurden 1000 Theile Wasser eingedampft und der getrocknete Rückstand gewogen; sein Gewicht betrug 33,83855. Das specifische Gewicht dieses Wassers ist bei 0^0 1,02721 und bei 15^0 1,02484 (Thorpe und Morton).

Forchhammer fand, dass 1000 Gewichtstheile vom Wasser des Atlantischen Oceans 35,976 Theile Salze enthalten, während das Mittel vieler Analysen von Seewasser aus verschiedenen Gegenden ergab, dass es im Sommer 34,082 und im Winter 33,838 Theile Salz enthält, während Dittmar[1]), welcher 77 verschiedene Proben, die während der wissenschaftlichen Reise des Challenger gesammelt wurden, untersuchte, als äusserste Grenze des Salzgehaltes im Wasser des südlichen Indischen Oceans 33,01 und im Wasser des nördlichen Atlantischen Oceans 37,37 Theile fand. In der Nähe der Küsten und in Meerengen ist durch Beimischung von Süsswasser der Salzgehalt häufig viel kleiner.

Nach Forchhammer ist das Verhältniss der verschiedenen Salze zu einander fast constant, was Dittmar bestätigte. Ersterer berechnete die Menge des Kalkes, der Magnesia, des Kalis und der Schwefelsäure auf je 100 Theile Chlor, worin er das Brom einbegriff. Dittmar bestimmte letzteres und ausserdem noch Natron und Kohlendioxyd und

[1]) Voyage of H. M. S. Challenger. Report on the Composition of Ocean-Water. London 1884.

berechnete wie Forchhammer, indem er für Brom die äquivalente Menge Chlor setzte. Ihre Resultate giebt folgende Tabelle:

	Forchhammer.	Dittmar.
Cl	100,00	99,848
Br	—	0,340
SO_3	11,88	11,576
CO_2	—	0,274
CaO	2,93	3,026
MgO	11,03	11,221
K_2O	1,93	2,405
Na_2O	—	74,462

Dittmar berechnet folgende Durchschnittszusammensetzung des Seewassersalzes, wobei er die Säuren auf die Basen etwas anders vertheilte als Thorpe und Morton:

Natriumchlorid	77,758
Magnesiumchlorid	10,878
Magnesiumsulfat	4,737
Calciumsulfat	3,600
Kaliumsulfat	2,465
Magnesiumbromid	0,217
Calciumcarbonat	0,345
	100,000

Die Zusammensetzung ist nach Dittmar unabhängig von Länge und Breite, und das Verhältniss verändert sich auch nicht mit der Tiefe, Kalk ausgenommen, dessen Menge mit der Tiefe zuzunehmen scheint.

Im Seewasser sind ohne Zweifel alle Elemente enthalten; von diesen hat man, nach Forchhammer ausser obigen, noch folgende nachgewiesen.

Jod findet sich im Wasser nur in Spuren, häuft sich aber in den Seepflanzen an.

Fluor ist direct und in dem Kesselstein der Seedampfer gefunden worden.

Stickstoff findet sich als Ammoniak und als organische Materie.

Phosphor kommt in Form von Phosphaten vor; Silicium in Form von Silicaten, und Kohlenstoff ausser im Calciumcarbonat als freies Kohlendioxyd und Bestandtheil organischer Materie.

Bor kann direct und in der Asche von Seepflanzen nachgewiesen werden. In letzteren hat man auch Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und in reichlicher Menge Mangan gefunden, sowie Baryum und Strontium, welche auch direct neben Aluminium und Eisen im Wasser und im Kesselstein gefunden wurden.

Lithium wies Bizio zuerst durch Spectralanalyse nach; Sonstadt fand Cäsium und Rubidium, und C. Schmidt bestimmte das letztere quantitativ.

Im Kupferbeschlag älterer Schiffe wurde Gold von Sonstadt und Silber von Malaguti gefunden, und in der Koralle *Pocillopora alcocornis* sind nach Forchhammer 0,0000003 Silber, 0,0000002 Kupfer und auf 1 Theil Silber 8 Theile Blei enthalten.

Daubré wies endlich Arsen nach, so dass man, mit Anschluss von Wasserstoff und Sauerstoff, im Meerwasser 30 Elemente aufgefunden hat.

Wassergas.

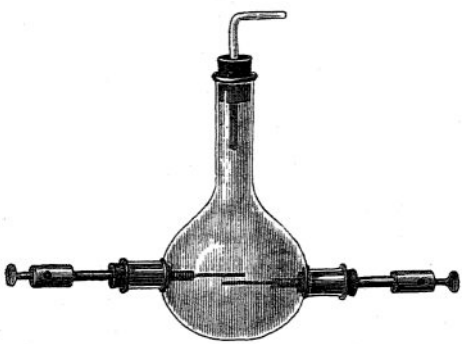
(172) Durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohle entsteht ein Gemenge gleicher Volumen Wasserstoff und Kohlenoxydgas, welches unter dem Namen Wassergas bekannt ist und als Heizgas Verwendung findet.

$$C + H_2O = H_2 + CO.$$

Die Darstellung gestaltet sich zu einem schönen Vorlesungsversuche, wenn man den Wasserdampf statt durch erhitzte Kohlenstücke durch elektrisch glühende Kohle zersetzt. B. Lepsius[1]) benutzt hierzu den in Fig. 115 abgebildeten Apparat.

Ein tubulirter Glasballon von 15 bis 20 ccm Durchmesser, welcher an zwei gegenüberliegenden Seiten tubulirt und mit Gummistopfen verschliessbar ist, wird durch Einführung von 5 mm dicken Kohlenstäben, an federnden Kupferstäben befestigt, zu einer elektrischen Lampe eingerichtet. Die Kohlenspitzen laufen, ähnlich wie an dem früher beschriebenen Lepsius'schen Apparate (S. 141), etwa 5 mm aneinander vorbei mit einem Abstand von etwa 3 mm. Die Kupferstäbe sind aussen mit Klemmschrauben versehen, und stehen letztere mit einer Dynamomaschine in Verbindung.

Fig. 115.



Es ist zweckmässig, dicht bei dem Apparate eine Wippe aufzustellen, um den Strom beliebig ein- und ausschalten zu können. Die Regulirung des Flammenbogens lässt sich mit Hülfe der beiden Gummistopfen, welche den Glasballon verschliessen, leicht bewerkstelligen. Füllt man letzteren fast ganz mit Wasser, schliesst den Strom und erzeugt in dem Wasser durch Nähern der Kohlenelektroden einen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 1639.

Flammenbogen, so tritt sofort Wasserzersetzung ein. Das Gasgemenge lässt sich in einem Gasometer sammeln, wenn man den Hals des Kolbens mit einem durchbohrten Stopfen und mit einem Gasableitungsrohre versieht. Das Gas lässt sich entzünden und verbrennt mit schwach blauer Flamme.

Wasserstoffdioxyd, Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffperoxyd. H_2O_2.

(173) Dieser Körper wurde zuerst von Thénard[1]) 1818 durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Baryumdioxyd erhalten:

$$BaO_2 + 2HCl = H_2O_2 + BaCl_2.$$

Diese Umsetzung erfolgt unter Entwickelung von 22 Cal. Wärme:

$$BaO_2 + 2HCl\,aq = BaCl_2\,aq + H_2O_2 + 22\ Cal.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich auch leicht, wenn man Kohlendioxyd in Wasser leitet und allmälig Baryumdioxyd in sehr kleinen Mengen einträgt[2]):

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3.$$

Am vortheilhaftesten stellt man aber Wasserstoffdioxyd dar, indem man reines Baryumdioxyd mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt[3]):

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Das dazu erforderliche reine Dioxyd wird folgendermaassen dargestellt. Man trägt das käufliche Baryumdioxyd, sehr fein zerrieben, in verdünnte Salzsäure ein, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird dann so viel Barytwasser zugesetzt, dass Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und Kieselsäure, welche im rohen Bariumdioxyd immer enthalten sind, ausgefällt werden und wasserhaltiges Baryumdioxyd anfängt, sich abzuscheiden. Man filtrirt dann und fällt das Filtrat mit concentrirtem Barytwasser. Der krystallinische Niederschlag, welcher aus wasserhaltigem Baryumdioxyd besteht, wird ausgewaschen und im feuchten Zustande in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Wenn man Wasserstoffdioxyd darstellen will, trägt man ihn unter Umrühren allmälig in ein kaltes Gemisch von fünf oder mehr Theilen Wasser und einem Theile concentrirter Schwefelsäure ein, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer reagirt, lässt das Baryumsulfat sich absetzen und filtrirt. Die geringe Menge Schwefelsäure, welche noch im Filtrate enthalten ist, kann durch vorsichtiges Zusetzen von verdünntem Barytwasser entfernt werden.

Bringt man die wässerige Lösung des Dioxydes in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so entweicht Wasser, und die Lösung wird

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 8, 308. — [2]) Duprey, Compt. rend. 55, 736. Balard, ibid. 55, 758. — [3]) Thomsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 74.

immer concentrirter. Sollte dabei eine Entwickelung von Sauerstoff eintreten, so setzt man eine kleine Menge von Schwefelsäure zu; das Dioxyd ist nämlich beständiger in Gegenwart einer freien Säure, als im ganz reinen Zustande (Thénard).

Schliesslich erhält man eine farblose, durchsichtige, dicke Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,452 hat und im luftleeren Raume langsam verdampft, ohne dass die Zusammensetzung des Rückstandes sich ändert (Thénard). Wasserstoffdioxyd erstarrt noch nicht bei -30^0, ist geruchlos, schmeckt bitter und herbe und erzeugt weisse Flecke auf der Haut, welche nach einiger Zeit heftiges Jucken erregen. Es bleicht organische Farbstoffe wie Chlor, aber langsamer, und ist ein sehr unbeständiger Körper, welcher leicht in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Ein Raumtheil der Flüssigkeit giebt 475 Raumtheile Sauerstoff bei 14^0 und 760 mm Druck (Thénard). Die Zersetzung des Wasserstoffdioxydes findet schon bei niedriger Temperatur, aber nur sehr langsam, statt; bei 20^0 wird die Gasentwickelung schon deutlich bemerklich, und wenn man die Verbindung rasch auf 100^0 erhitzt, tritt häufig Explosion ein. Nach neueren Untersuchungen von Wolfenstein soll indess ganz reines Wasserstoffdioxyd ohne Zersetzung erhitzt werden können.

Eine verdünnte wässerige Lösung ist beständiger und lässt sich sogar bis zu einem gewissen Grade durch Einkochen concentriren, wobei ein Theil des Dioxydes sich mit dem Dampfe unzersetzt verflüchtigt. Hieraus erklärt sich, warum beim Erhitzen der reinen Verbindung nicht die theoretische Menge Sauerstoff frei wird, welche unter den oben angegebenen Umständen 501,8 Raumtheile sein sollte. Wasserstoffdioxyd ist auch leicht in Aether löslich und geht, wenn man seine wässerige Lösung mit Aether schüttelt, in denselben über. Die ätherische Lösung ist beständiger als die wässerige und kann ohne Zersetzung destillirt werden.

Wasserstoffdioxyd zersetzt sich auch in Berührung mit sehr vielen Körpern, namentlich stürmisch, wenn dieselben sehr fein vertheilt sind. Die hierbei stattfindenden Erscheinungen sind zum Theil noch unaufgeklärt.

So wird die wasserfreie Verbindung mit Heftigkeit in Sauerstoff und Wasser zersetzt, wenn man fein vertheiltes Silber, Gold, Platin und andere Metalle mit derselben in Berührung bringt, bei welcher Zersetzung die Metalle selbst ganz unverändert bleiben.

Die Oxyde dieser Metalle zerlegen es ebenfalls leicht und werden dabei zu Metallen reducirt; diese Zersetzung findet auch in wässeriger Lösung statt und geht nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Wir haben also hier die merkwürdige Thatsache, dass ein stark oxydirender Körper eine reducirende Wirkung ausübt, doch ist eine

Erklärung dafür nicht schwer zu finden. Die obigen Metalle haben nur eine schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff, und ihre Oxyde zerfallen leicht in ihre Elemente. Dieser Vorgang tritt ein in Berührung mit Wasserstoffdioxyd, welches das eine Sauerstoffatom nur sehr lose gebunden enthält, bei dem Zusammentreffen beider vereinigen sich dann je ein Atom Sauerstoff des Silberoxydes und Wasserstoffsuperoxydes zu einer Molekel Sauerstoff. Ebenso erklärt sich, warum sich gewöhlicher Sauerstoff bildet, wenn man ozonhaltigen mit wässerigem Wasserstoffdioxyd zusammenbringt, da ebenfalls die in beiden Körpern enthaltenen, lose gebundenen Sauerstoffatome sich mit einander verbinden:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!> O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!> O_2 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!> O + 2O_2.$$

Vermischt man eine Lösung von Baryt (Baryumhydroxyd) mit Wasserstoffdioxyd, so erhält man einen Niederschlag von Baryumoxydihydroxyd:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO(OH)_2 + H_2O.$$

Fügt man eine alkalische Lösung von Wasserstoffdioxyd zu einer Lösung von Mangansulfat, so wird wasserhaltiges, schwarzes Mangandioxyd gefällt:

$$MnSO_4 + 2KOH + H_2O_2 = K_2SO_4 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Bringt man aber umgekehrt Mangandioxyd zu einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Wasserstoffdioxyd, so entweicht Sauerstoff, und man erhält eine Lösung von Mangansulfat:

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Dieser Vorgang ist demnach ganz ähnlich dem, welcher bei der Reduction des Silberoxydes durch Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, mit dem Unterschiede jedoch, dass bei der grossen Verwandtschaft des Mangans zum Sauerstoffe die Reduction nicht zur Bildung von Metall fortschreitet, sondern sich das stark basische Monoxyd MnO bildet, welches durch die vorhandene Säure gleich in Lösung gebracht wird. Setzt man eine Lösung von Wasserstoffdioxyd zu schwarzem Schwefelblei, PbS, so wird letzteres zu weissem Bleisulfat, $PbSO_4$, oxydirt.

Die Reactionsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxydes wird aus seinen thermochemischen Beziehungen erklärlich, dasselbe enthält mehr Energie als Wasser:

$$H_2O + O = H_2O_2 - 23{,}08 \text{ Cal.}$$

Die Bildung desselben aus Wasser erfordert daher Energiezufuhr und ist nur schwer zu erzielen. Da bei der Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyd 23,08 Cal. mehr entwickelt werden, als bei der Oxydation mit Sauerstoff, so vollzieht sich die erstere weit energischer als die letztere. Auch aus der Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffsuperoxyd kann man die Unbeständigkeit desselben herleiten. Nimmt man als Constitutionsformel des Wassers H—O—H an, so

lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd als Wasser ansehen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Hydroxyl (Wasserrest) OH ersetzt ist: H — O — (OH) oder H — O — O — H, so dass in demselben ein Atom Sauerstoff mit einem anderen Atom Sauerstoff und jedes der letzteren mit einem Atom Wasserstoff verbunden ist. Derartige Verbindungen, welche Sauerstoff mit Sauerstoff verbunden enthalten, geben erfahrungsgemäss leicht Sauerstoff unter Zersetzung der Verbindung ab.

(174) Um Wasserstoffdioxyd in einer Lösung nachzuweisen, säuert man dieselbe mit Schwefelsäure an, setzt etwas Aether und wenige Tropfen Kaliumchromatlösung zu und schüttelt um. Die Lösung nimmt dann eine schön blaue Farbe an, und beim Stehenlassen scheidet sich eine tiefblaue Schicht ab, welche aus einer Lösung von Perchromsäure in Aether besteht; man benutzt daher umgekehrt eine ätherische Lösung von Wasserstoffdioxyd zum Nachweise von Chromsäure.

Wenn man Wasserstoffdioxyd zu einer Lösung von Kaliumjodid und Eisenvitriol setzt, so wird Jod frei, dessen Gegenwart man durch Stärkelösung leicht nachweisen kann (Schönbein). Diese Reaction ist so empfindlich, dass man damit einen Theil in 20000000 Theilen noch erkennen kann[1]). Andere oxydirende Körper zersetzen zwar auch Kaliumjodid, aber nicht in Gegenwart von Eisenvitriol.

Will man Wasserstoffdioxyd quantitativ bestimmen, so säuert man die Lösung mit Schwefelsäure an und setzt eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat zu, bis die rothe Farbe derselben nicht mehr verschwindet:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 3\,O_2.$$

Wasserstoffdioxyd findet sich in geringen Mengen in der Atmosphäre und ist im Regen, Thau und Schnee nachgewiesen worden. Um die in diesen atmosphärischen Niederschlägen enthaltenen Quantitäten zu ermitteln, kann eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht benutzt werden, da dieselbe auch durch andere, in der Atmosphäre vorkommende Stoffe, wie salpetrigsaure Salze, organische Körper u. s. w., reducirt wird.

Schöne benutzt hierzu eine colorimetrische Methode, welche darauf beruht, dass neutrales Wasserstoffdioxyd aus einer neutralen Lösung von Kaliumjodid das Jod allmälig ausscheidet:

$$H_2O_2 + 2\,KJ = 2\,KOH + J_2.$$

Man bereitet sich zunächst durch geeignetes Verdünnen einer neutralen Lösung von Wasserstoffdioxyd, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt worden ist, eine Reihe Lösungen, etwa 10, welche im Liter 0,1 bis 1 mg Wasserstoffdioxyd enthalten, bringt von jeder derselben 25 ccm in Stöpselgläser von gleicher Grösse und setzt 0,5 ccm einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung und

[1]) Schöne, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1695.

ebenso viel sehr verdünnten Stärkekleister zu und lässt einige Stunden stehen. Man erhält so eine aus 10 Abstufungen bestehende Scala von blauvioletten Lösungen, welche sich wenigstens 14 Tage ohne Veränderung aufbewahren lassen.

Um das Wasserstoffdioxyd im Regen u. s. w. zu bestimmen, behandelt man 25 ccm auf dieselbe Weise, vergleicht nach fünf bis sechs Stunden die so erhaltene blaue Flüssigkeit mit obigen Lösungen und kann so die Menge des Wasserstoffdioxydes in einem Liter genau auf Zehntel von Milligrammen abschätzen.

Verdünnte Lösungen von Wasserstoffdioxyd benutzt man, um nachgedunkelte, alte Oelgemälde zu reinigen und alte Kupferstiche oder Drucksachen zu bleichen. Auch als Schönheitsmittel hat es Anwendung gefunden, da es dunkles Haar in ein schönes Goldblond verwandelt.

Oxyde und Hydroxyde.

(175) Es wurde bereits erwähnt, dass alle Elemente, ausser Fluor (S. 173), mit Sauerstoff sich verbinden; einige metallische Elemente gehen mit Sauerstoff mit solcher Leichtigkeit Verbindungen ein, dass sie vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden müssen, wie die Alkalimetalle und die Metalle der alkalischen Erden; andere widerstehen dem Einflusse des Sauerstoffes mehr oder weniger gut bei gewöhnlicher Temperatur, aber oxydiren sich beim Erhitzen, und wenn sie leicht flüchtig sind, verbrennen sie mit Flamme, wie Magnesium und Zink, während schwerer flüchtige, wie Zinn oder Blei, sich beim längeren Schmelzen an der Luft ohne Feuererscheinung oxydiren. Nur wenige Metalle lassen sich nicht, selbst bei der höchsten Temperatur, mit Sauerstoff direct vereinigen, wie Gold und Platin; aber ihre Oxyde können auf indirectem Wege erhalten werden, da sie, wie alle anderen Metalle, sich direct mit Chlor vereinigen und die so erhaltenen Chloride durch Alkalien zersetzt werden:

$$2\,AuCl + 2\,KOH = Au_2O + 2\,KCl + H_2O.$$
$$2\,AgNO_3 + 2\,NaOH = Ag_2O + 2\,NaNO_3 + H_2O.$$

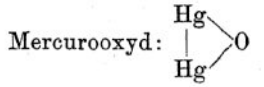
Die Metalloxyde zerfallen in drei Gruppen:

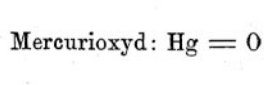
I. Basische Oxyde. Die wichtigste Eigenschaft derselben ist, dass sie sich mit Säuren unter Bildung von Wasser zu einem Salze vereinigen; sie lassen sich daher als Wasser auffassen, in welchem Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist; die Ersetzung kann nur eine theilweise sein, und solche Verbindungen nennt man Hydroxyde, früher auch Hydrate, da man annahm, dass sie Verbindungen von Oxyden mit Wasser seien.

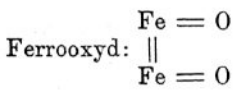
Die in Wasser löslichen Oxyde und Hydroxyde haben eine alkalische Reaction und färben rothes Lackmuspapier blau, gelbes Curcumapapier braun und die Farben vieler rother, blauer und violetter

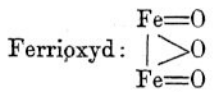
Blumen grün. Am löslichsten in Wasser sind die Hydroxyde der Alkalimetalle, welche Alkalien genannt werden und sich durch ihren scharfen, ätzenden Geschmack auszeichnen. Weniger löslich sind die Hydroxyde der Metalle der alkalischen Erden, während die meisten anderen basischen Oxyde und Hydroxyde in Wasser so gut wie unlöslich sind, mit Ausnahme von Thalliumhydroxyd, welches sehr leicht löslich ist, und Bleioxyd, Silberoxyd und Magnesiumoxyd, deren Löslichkeit indess nur sehr gering ist.

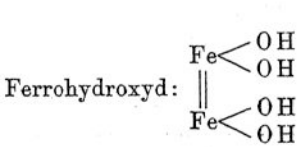
Verschiedene Metalle bilden zwei oder mehr basische Oxyde und entsprechende Hydroxyde, aber alle lassen sich als Wasser auffassen, in welchem der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzt ist, wie folgende Beispiele zeigen:

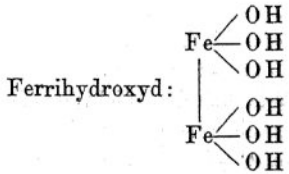












II. Peroxyde oder Superoxyde enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde, in welche sie sich gewöhnlich beim Erhitzen verwandeln; sie verhalten sich folglich dem Wasserstoffperoxyd analog, welches leicht in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Mit Salzsäure zusammengebracht, bilden sie entweder Wasserstoffdioxyd oder Chlor:

$$Ba O_2 + 2 HCl = Ba Cl_2 + H_2 O_2.$$
$$Mn O_2 + 4 HCl = Mn Cl_2 + 2 H_2 O + Cl_2.$$

Schwefelsäure erzeugt mit ihnen entweder Wasserstoffdioxyd oder Sauerstoff; letztere Reaction tritt stets beim Erwärmen ein:

$$Mn O_2 + H_2 S O_4 = Mn S O_4 + H_2 O + O.$$

Die Peroxyde sind als indifferente Oxyde anzusehen, da dieselben mit Wasser weder Hydroxyde noch Säuren bilden. Analog verhalten sich das Stickstoffoxyd (N O) und Stickstoffoxydul ($N_2 O$).

III. Säurebildende Oxyde. Diese Classe von Verbindungen wird vorzugsweise von den Nichtmetallen gebildet; aber auch die Metalle erzeugen solche. Sie enthalten mehr Sauerstoff als die Peroxyde, und ihre charakteristische Eigenschaft ist, dass sie sich mit Wasser

verbinden zu Hydroxyden, welche Säuren genannt werden. Wie bei den Nichtmetallen, so finden wir auch bei den Metallen häufig Fälle, dass die dem säurebildenden Oxyd entsprechende Säure im freien Zustande nicht oder nur in wässeriger Lösung bekannt ist.

Zwischen den drei Classen von Oxyden bestehen keine scharf gezogenen Grenzen. Man kann allerdings mit grosser Leichtigkeit die extremsten Glieder unterscheiden, wie die Alkalien und alkalischen Erden von Oxyden, deren Hydroxyde kräftige Säuren sind; aber wir finden häufig Fälle, dass schwach basische Oxyde kräftigen Basen gegenüber sich wie schwache Säuren verhalten, während auf der anderen Seite auch manche säurebildenden Oxyde gegen starke Säuren das Verhalten einer Base zeigen. Gerade die Hydroxylverbindungen derjenigen Elemente, welche weder ausgesprochenen metallischen noch nichtmetallischen Charakter besitzen, verhalten sich bald wie Säuren, bald wie Basen, so das Antimonylhydroxyd $SbO(OH)$. In dem Antimonylhydroxyd nimmt man die Verbindung einer Atomgruppe, SbO (Antimonyl), mit Hydroxyd als wahrscheinlich an. Weitere derartige Basen sind das Wismuthylhydroxyd, $BiO(OH)$, Uranylhydroxyd, $UO(OH)$, und Titanylhydroxyd, $TiO(OH)_2$. Ob in diesen Verbindungen beispielsweise das Wismuth mit Sauerstoff verbunden oder ob das Hydroxyl mit Wismuth oder ersteres mit Sauerstoff verbunden ist, lässt sich nicht entscheiden.

Wie bei den Nichtmetallen ist auch bei den Metallen die Anzahl der Oxyde grösser als die der Chloride. So bildet Vanadin folgende, die den Oxyden des Stickstoffes entsprechen:

$$V_2O, \quad VO, \quad V_2O_3, \quad VO_2, \quad V_2O_5.$$

Mangan verbindet sich mit Sauerstoff zu folgenden Verbindungen:

$$MnO, \quad Mn_2O_3, \quad Mn_3O_4, \quad MnO_2, \quad Mn_2O_7.$$

Letztere bildet mit Wasser die Permangansäure, $MnO_3(OH)$; ausserdem kennt man noch die Mangansäure, $MnO_2(OH)_2$. Mangan ist demnach in diesen Verbindungen, wie Schwefel, zwei-, vier- und sechswerthig, und wie Chlor auch drei- und siebenwerthig (s. S. 129 u. folg.).

Säuren und Salze.

(176) Die Alten kannten nur eine Säure, den Essig, und sie bezeichneten ihn und den Begriff sauer daher mit nahe verwandten Worten (ὄξος, Essig, ὀξύς, sauer; *acetus*, Essig, *acidus*, sauer). Als eine besonders eigenthümliche Eigenschaft des Essigs wurde schon früher erkannt, dass er, mit Kreide gemischt, aufbraust, und in den Sprüchwörtern Salomo's findet sich das Gleichniss: „Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissen Kleid im Winter und wie Essig auf der Kreide", wie Luther übersetzte.

Dass Essig ein Auflösungmittel für manche Substanzen ist, war ebenfalls ganz bekannt; dies geht aus der von Plinius erwähnten, bekannten Erzählung hervor, dass Cleopatra Perlen in Essig löste und die Lösung trank, um die Wette zu gewinnen, während einer Mahlzeit mehr als eine Million Sestertien zu verzehren.

Kenntnisse anderer Säuren finden wir zuerst bei den Arabern; Geber kannte die Salpetersäure, welche er gewöhnlich *aqua dissolitiva* nannte, und mit demselben Namen bezeichnete er die Flüssigkeit, welche bei der Calcination von Alaun überdestillirte, und die wohl unreine, verdünnte Schwefelsäure war. Jedenfalls galt damals als besonderes Kennzeichen einer Säure, dass sie ein kräftiges Lösungsmittel für gewisse, in Wasser unlösliche Körper ist.

Erst verhältnissmässig spät sind andere, den Säuren gemeinsame Eigenschaften erkannt worden; Tachenius machte 1668 darauf aufmerksam, dass alle Säuren sich mit Alkalien verbinden, weshalb er schon die Kieselerde als Säure betrachtete, während Boyle die Säuren noch genauer dahin definirte, dass sie erstens Auflösungsmittel sind, welche mit verschiedener Stärke auf verschiedene Körper wirken, dass sie zweitens Schwefel und andere Körper aus ihren Lösungen in Alkalien niederschlagen, dass sie drittens blaue Pflanzenfarben in Roth verwandeln und die durch Alkalien verwandelten wieder herstellen, und viertens, dass sie sich mit Alkalien verbinden, wobei beide Körper ihre hervorragenden Eigenschaften einbüssen und sich Mittelsalze bilden.

Diese Kennzeichen galten von jetzt an als charakteristisch für Säuren und deshalb fasste J. Hofmann 1723 den *Spiritus mineralis*, wie er das in den Säuerlingen enthaltene Kohlendioxyd nannte, als Säure auf, da seine wässerige Lösung blaues Lackmus röthet. Bergman zeigte dann 1774, dass es ausser dieser Eigenschaft auch die besitzt, die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufzuheben und Salze zu bilden.

Die Frage, durch was eigentlich ein Körper zu einer Säure wird, wurde damals und auch schon früher öfters erörtert; aber die darüber aufgestellten Ansichten waren sehr unklar und durch keine Versuche unterstützt. Lavoisier zeigte zuerst, dass alle Säuren, welche er näher untersuchte, als gemeinschaftlichen Bestandtheil Sauerstoff enthalten, und gab diesem Elemente demgemäss seinen Namen. Die Thatsache, dass die meisten Säuren sauerstoffhaltig sind, wurde bald allgemein anerkannt; aber die daraus gezogene Folgerung, dass der Sauerstoff das säureerzeugende Princip sei, wurde bestritten. Berthollet trat dagegen schon 1789 auf, gestützt durch seine Untersuchungen über die Blausäure und den Schwefelwasserstoff, welche, obgleich saurer Natur, keinen Sauerstoff enthalten. Sein Widerspruch wurde jedoch wenig beachtet; Lavoisier's Ansicht, dass der Sauerstoff das säurebildende Princip sei, wurde allgemein als richtig an-

genommen, und Blausäure und Schwefelsäurewasserstoff als sauerstoffhaltige Körper betrachtet, bis Davy's Untersuchungen über Chlor und Salzsäure bewiesen, dass es kräftige Säuren giebt, welche sauerstofffrei sind. Bald darauf entdeckte Gay-Lussac den Jodwasserstoff und bestätigte, dass die Blausäure keinen Sauerstoff enthält.

Von nun an wurden die Säuren in zwei Classen getheilt: in Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren. Unter den ersteren verstand man damals und noch lange nachher das, was wir jetzt säurebildende Oxyde nennen, während die eigentlichen Säuren als Hydrate dieser Oxyde betrachtet wurden. Ueber das, was das säurebildende Princip sei, wurde viel gestritten. Gay-Lussac nahm an, dass es in den Wasserstoffsäuren das Chlor, Jod u. s. w. sei, während in den Sauerstoffsäuren der Sauerstoff die Ursache der sauren Eigenschaften sei. Dulong dagegen betrachtete 1816 alle Säuren von einem gemeinsamen Standpunkte aus; alle Säuren enthalten nach ihm Wasserstoff auf der einen Seite und auf der anderen entweder ein Element oder einen zusammengesetzten Körper.

Diese Ansicht fand aber den entschiedensten Widerspruch bei den ausgezeichnetsten Chemikern, und sie wurde erst viel später wieder aufgenommen. Die weitere Ausbildung dieser Theorien geht Hand in Hand mit denen über die Salze, welche im nächsten Capitel besprochen werden.

Salze.

(177) Das Wort Salz bedeutet ursprünglich das, was wir jetzt Kochsalz nennen; dieses Wort ist uralt und findet sich in allen europäischen Zweigen der indogermanischen Sprachen, wie Lateinisch, *sal*, Griechisch, ἅλς. Aber schon früher wurden solche Körper, welche mit dem gewöhnlichen Salze Aehnlichkeit haben, ebenfalls Salze genannt, und die Ansicht von Plinius, dass ein jedes Salz aus einer Auflösung entstehe, also ein in Wasser löslicher Körper sei, galt bis zum Ende des letzten Jahrhunderts als richtig. Im 13. Jahrhundert finden wir bei den Alchemisten die Ausdrücke *sal petrae*, *sal nitri*, *sal marinum*, *sal armoniacum* u. s. w. Eine neue Bedeutung für das Wort Salz gab Basilius Valentinus, indem er damit das Unverbrennliche oder bei der Verbrennung eines Körpers Zurückbleibende bezeichnete, und diese Auffassung wurde besonders von Paracelsus in allgemeine Aufnahme gebracht, obgleich sie nicht von allen Chemikern getheilt wurde. Wir finden daher, dass im 17. Jahrhundert Salz bald einen hypothetischen Grundbestandtheil aller Körper oder ein Element, wie wir es jetzt nennen würden, bedeutet, und bald etwas Darstellbares, d. h. einen festen, in Wasser löslichen Körper.

Die Ausdehnung des Begriffes Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes wurde zuerst von Boyle bestritten, welcher zur

Erkenntniss der Natur der eigentlichen Salze vieles beitrug, ohne aber schärfer zu bestimmen, welche Körper überhaupt Salze zu nennen seien. Dieses that Boerhave, welcher 1732 in seinen „Elementis Chemiae“ als die wesentlichen Eigenschaften der Salze die Auflösbarkeit, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und den Geschmack aufführt. Dieser Ansicht gemäss galten auch die Alkalien und Säuren als Salze, welche nun eingetheilt wurden in *salia alcalina*, *salia acida*, *salia sic dicta*, *jam neutra* und *salia composita*; unter beiden letzteren Namen verstand man die durch Vereinigung einer Säure mit einem Alkali oder einem Metallkalk entstehenden Verbindungen. Als hauptsächliche Kennzeichen eines Salzes galten Löslichkeit und Geschmack; aber man fand bald, dass eine solche Bestimmung zu Inconsequenzen führte; denn ihr zufolge wären Baryt, Salpetersäure und Schwefelsäure Salze und ebenso der salpetersaure Baryt, aber nicht der in Wasser unlösliche und daher geschmacklose, schwefelsaure Baryt.

Man sah daher die Zweckmässigkeit ein, die Alkalien und Säuren von den eigentlichen Salzen oder Mittelsalzen, wie sie genannt wurden, zu trennen und als Salze nur solche Körper zu bezeichnen, welche aus einer Säure und Basis zusammengesetzt sind, oder sich bilden, wenn ein Alkali oder ein Metallkalk mit einer Säure zusammengebracht wird. Nach dem Sturze des phlogistischen Systems und der Entdeckung, dass die Alkalien Sauerstoff enthalten, erschien es ausgemacht, dass alle Salze Verbindungen eines basischen mit einem sauren Oxyde sind; aber diese Ansicht erlitt bald einen Stoss durch die Entdeckung von Wasserstoffsäuren; man theilte von nun an die Salze in zwei Classen; in sauerstoffhaltige oder Amphidsalze und sauerstofffreie oder Haloïdsalze[1]). Diese Ansicht wurde lange Zeit beibehalten, obgleich man das Gezwungene derselben einsah und genöthigt war, ganz analoge Reactionen auf ganz verschiedene Weise zu erklären, wie z. B. die Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Zink. Im ersteren Falle nahm man an, dass das Metall einfach den Wasserstoff der Säure ersetzt:

$$Zn + 2HCl = H_2 + ZnCl_2.$$

Um aber die Einwirkung der Schwefelsäure zu erklären, die man als das Hydrat des Trioxydes oder der wasserfreien Säure betrachtete, war man zu der Annahme gezwungen, dass die Gegenwart der Säure das Zink bestimme, Wasser zu zersetzen (prädisponirende Verwandtschaft), damit sie sich mit dem so gebildeten Oxyd vereinigen könne und die Reaction in zwei Stadien verlaufe:

1. $Zn + H_2O = H_2 + ZnO.$
2. $SO_3 + ZnO = SO_3 . ZnO.$

[1]) Unter Amphidsalzen verstand Berzelius auch die Schwefel- und Selensalze, da diese Elemente wie Sauerstoff sowohl Basen als Säuren bilden, und er sie daher Amphide (Doppelartige) nannte, während er den Elementen der Chlorgruppe, die sich direct mit den Metallen zu Salzen verbinden, den Namen Haloïde (Salzbildner) gab.

Ebenso nahm man an, dass, wenn Salzsäure sich mit Kalk vereinigt, Wasser gebildet wird, dagegen, wenn man ihn mit Schwefelsäure verbindet, dies nicht stattfindet:

1. $2HCl + CaO = H_2O + CaCl_2$.
2. $SO_3 + CaO = SO_3.CaO$.

(178) Im Jahre 1838 veröffentlichte Liebig seine berühmte Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren[1]), und bei dieser Gelegenheit discutirte er die Frage, ob die Hydrate und Salze der sauerstoffhaltigen Säuren Wasser oder Metalloxyd einerseits und ein saures Oxyd andererseits als nähere Bestandtheile enthielten, oder ob die schon erwähnte Ansicht Dulong's, welche auch H. Davy für einige Säuren aufgestellt hatte, richtiger sei, dass nämlich in allen Säuren und Salzen als nähere Bestandtheile Wasserstoff oder ein Metall in Verbindung mit einem Elemente oder einer Atomgruppe enthalten seien. Er zeigte, dass die letztere Hypothese die Schranken zwischen den Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren und den Haloïdsalzen und Amphidsalzen niederreisse. Säuren seien demnach gewisse Wasserstoffverbindungen, in welchen der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann, wodurch Salze entstehen. Diese Theorie, welche Liebig selbst als weniger geeignet für die unorganischen Verbindungen betrachtete, verdrängte die ältere vorläufig nicht; aber bald darauf wurden gewisse Thatsachen bekannt, welche entschieden für die Ansicht sprachen, dass alle Säuren und Salze eine analoge Constitution besitzen.

Wenn man wässerige Salzsäure durch den galvanischen Strom zersetzt, so entwickelt sich am positiven Pole Chlor und am negativen Wasserstoff (S. 200). Wird verdünnte Schwefelsäure ebenso behandelt, so scheint nur eine Zersetzung von Wasser stattzufinden, da am positiven Pole nur Sauerstoff und am negativen nur Wasserstoff frei wird. Dieselbe Erscheinung zeigt eine Lösung von schwefelsaurem Natrium; nebenbei aber wird am positiven Pole Schwefelsäure und am negativen Pole Natron frei; hieraus schloss man, dass der Strom das Wasser in seine Elemente und das Salz in seine beiden näheren Bestandtheile zerlege. Nimmt man schwefelsaures Kupfer, so erhält man am positiven Pole Sauerstoff und freie Säure, am negativen aber scheidet sich metallisches Kupfer aus, weil, wie man annahm, das Kupferoxyd, welches sich da absetzen sollte, durch den freiwerdenden Wasserstoff zu Metall reducirt werde.

Diese Erscheinungen wurden von J. F. Daniell genauer untersucht[2]); es erschien ihm von Interesse, die verhältnissmässigen Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff auf der einen Seite und die von Säure und Alkali auf der anderen zu ermitteln. Sorgfältige Versuche stellten fest, dass alle diese Körper in genau dem Verhältniss ihrer Aequi-

[1]) Ann. Pharm. 26, 113. — [2]) Chemical Philosophy, p. 533.

valente auftreten, nicht nur beim schwefelsauren Natrium, sondern auch bei verschiedenen anderen Alkalisalzen. Das Merkwürdigste dabei aber war, dass derselbe Strom, welcher anscheinend diese beiden Zersetzungen bewirkt, aus verdünnter Schwefelsäure genau dieselbe Menge von Wasserstoff und Sauerstoff frei macht, hier also nur die Hälfte der Arbeit leisten würde, welche zur Zersetzung einer wässerigen Salzlösung erforderlich ist.

Dieses ist aber unmöglich, und die erwähnten, elektrolytischen Erscheinungen können nur dadurch erklärt werden, dass man annimmt, bei der Zersetzung von wässeriger Schwefelsäure oder der Lösung eines ihrer Salze werde zunächst am negativen Pole Wasserstoff oder Metall abgeschieden, und am anderen Pole die Atomgruppe SO_4, welche aber im freien Zustande nicht bestehen kann, sondern in Sauerstoff und Schwefeltrioxyd zerfällt, das sich in Wasser wieder zu Schwefelsäure auflöst. Zersetzt man das Salz eines Alkalis, so wirkt das freiwerdende Metall natürlich sogleich auf das Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff ein.

Die elektrolytische Zersetzung der Sauerstoffsalze ist folglich ganz analog der der Chloride und demnach müssen dieselben analog construirt sein.

Daniell schlug vor, für die Sauerstoffsäuren eine neue Nomenclatur einzuführen, deren Princip folgende Beispiele erläutern:

H_2SO_4	Wasserstoffoxysulfion,
Na_2SO_4 . . .	Natriumoxysulfion,
HNO_3	Wasserstoffoxynitrion u. s. w.

Dieser Vorschlag ist aber nie in allgemeine Aufnahme gekommen, und selbst die ältere Ansicht über die Constitution der Sauerstoffsalze wurde nur sehr allmälig verdrängt.

(179) Wenn wir jetzt die Frage erörtern, wodurch erhält ein Körper die Eigenschaften einer Säure, so kommen wir zunächst zu dem Schluss, dass er Wasserstoff und gewisse Elemente oder Atomgruppen enthalten muss, welche negativ genannt werden, da sie sich bei der Elektrolyse am positiven Pol abscheiden. Eine Verbindung kann aber diese und Wasserstoff enthalten und ist doch keine Säure; sie wird es erst dadurch, dass die verschiedenen Elemente oder Gruppen in einer bestimmten Weise mit einander verbunden sind. H. Davy sagte schon 1816 ganz richtig, dass es falsch sei, einen bestimmten Körper als säurebildendes oder alkalibildendes Princip hinzustellen, indem dies nichts anderes sei, als die *qualitates occultas* in die Wissenschaft wieder einzuführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolekeln bedingt [1]).

[1]) Journ. Science. Arts. Royal Inst. 1816.

Unter den verschiedenen Säuren haben die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Chlorgruppe die einfachste Constitution; sie enthalten ein Atom Wasserstoff, verbunden mit einem sehr kräftigen, negativen Element.

In den Sauerstoffsäuren ist der Wasserstoff, welcher durch Metalle ersetzt werden kann, immer mit Sauerstoff verbunden als Hydroxyl, OH, enthalten; aber hieraus folgt nicht, dass die Anzahl der Hydroxyle die Basicität einer Säure bestimmt, obgleich bei den meisten unorganischen Säuren dieses der Fall ist, wie bei den folgenden:

Unterchlorige Säure: $ClOH$,

Salpetersäure: $NO_2.OH$,

Schwefelsäure: $SO_2\langle^{OH}_{OH}$,

Phosphorsäure: $PO\langle^{OH}_{OH}_{OH}$.

Die unterchlorige Säure ist demnach eine Verbindung von Hydroxyl mit dem Säureradical (Säurerest) ClO, die Salpetersäure eine solche mit dem Säureradical NO_2 u. s. w. Diesen Säureradicalen hat man auch Namen beigelegt, so für SO_2 = Sulfurylgruppe, NO_2 = Nitrogruppe, PO = Phosphoryl u. s. w.

Die anorganischen Sauerstoffsäuren lassen sich aber durchweg classificiren, in ein-, zwei-, drei- und vierbasische Säuren, je nach Anzahl vorhandener Hydroxylgruppen. Einbasische Säuren sind, wie erwähnt, die Salpetersäure, $NO_2.OH$, und unterchlorige Säure, $Cl.OH$, zweibasische die Schwefelsäure, $SO_2\langle^{OH}_{OH}$, Kohlensäure, $CO\langle^{OH}_{OH}$, und Oxalsäure, $C_2O_2\langle^{OH}_{OH}$, dreibasische die Phosphorsäure, $PO\langle^{OH}_{OH}_{OH}$, und Arsensäure, $AsO\langle^{OH}_{OH}_{OH}$, vierbasische die Pyrophosphorsäure, $P_2O_3(OH)_4$.

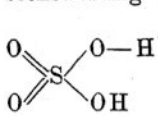
Die sogenannten Wasserstoffsäuren, welche aus einer Verbindung eines Elementes mit Wasserstoff bestehen, sind einbasisch oder zweibasisch, da keine Säuren existiren, welche auf ein Atom eines Elementes mehr als zwei Atome Wasserstoff enthalten. Derartige einbasische Säuren, HCl, HBr, HJ, HF, wurden bereits früher beschrieben. Als Beispiele zweibasischer Wasserstoffsäuren mögen Schwefelwasserstoff, H_2S, Selenwasserstoff, H_2Se, und Tellurwasserstoff, H_2Te, genannt werden. Dass in den sogenannten Sauerstoffsäuren (Oxysäuren) der Wasserstoff mit dem Sauerstoff als Hydroxyl, OH, verbunden ist, lässt sich für eine grosse Anzahl dieser Säuren direct nachweisen. So lassen sich in der Schwefelsäure eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzen und es bilden sich die Chlorderivate der Säure:

$SO_2\langle^{Cl}_{OH}$ = Sulfuryloxychlorid und $SO_2\langle^{Cl}_{Cl}$ = Sulfurylchlorid.

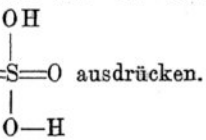
Aus der Phosphorsäure entsteht durch Eintritt von Chlor an Stelle der drei Hydroxylgruppen:

$$PO\langle^{OH}_{OH}_{OH} \text{ das Phosphoroxychlorid} = PO\langle^{Cl}_{Cl}_{Cl}.$$

In der Essigsäure, $CH_3.CO.OH$, kann die Hydroxylgruppe ebenfalls durch Chlor ersetzt werden und es bildet sich das Acetylchlorid $= CH_3.CO.Cl$. In letzterer Säure ist die Hydroxylgruppe auch durch die Atomgruppe NH_2 (Amid) ersetzbar und es entsteht das Acetamid $= CH_3.CO.NH_2$, desgleichen entsteht aus der Benzoësäure, $C_6H_5.CO.OH$, das Benzamid $= C_6H_5.CO.NH_2$. Der Nachweis der Existenz von Hydroxyl in den Sauerstoffsäuren liefert indess noch keinen Beweis, ob das Hydroxyl nur mit einem Element oder mit einer Gruppe von Elementen in der betreffenden Säure verbunden ist. So ist oben nachgewiesen worden, dass in der Schwefelsäure zwei Hydroxylgruppen enthalten sind und dennoch kann die Formel $SO_2\langle^{OH}_{OH}$ die Constitution der Verbindung nicht ausdrücken, da diese Formel unentschieden lässt, in welcher Weise der Säurerest selbst constituirt ist und in welcher Art und Weise derselbe mit den Hydroxylgruppen verbunden anzunehmen ist. Nimmt man den Schwefel in der Schwefelsäure als sechswerthig an, so lässt sich die Constitution durch die Formel



oder



ausdrücken.

Der experimentelle Beweis für derartige Structurformeln soll an betreffender Stelle geführt werden.

Besonders belehrend für die Frage, durch was die saure Natur einer Verbindung bedingt ist, sind besonders organische Säuren; bei einer sehr grossen Anzahl derselben ist die Gruppe OH mit der Gruppe CO verbunden; folgende sind daher einbasisch:

Ameisensäure:	Essigsäure:	Oxyessigsäure:
$HCO.OH$,	$CH_3.CO.OH$,	$CH_2(OH)CO.OH$.

Dagegen sind folgende zweibasisch:

Malonsäure:	Bernsteinsäure:
$CH_2\langle^{CO.OH}_{CO.OH}$,	$C_2H_4\langle^{CO.OH}_{CO.OH}$.

Das einwerthige Radical der Salpetersäure, das Nitroxyl, NO_2, kann ebenfalls in Verbindung mit Kohlenstoff Säuren erzeugen, aber

nur dann, wenn das Kohlenstoffatom, an das es gekettet ist, auch mit Wasserstoff verbunden ist. Ersetzt man im Aethan, C_2H_6, ein Atom Wasserstoff durch Nitroxyl, so erhält man das saure Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$, welches durch Einführung von Brom, das ein stark negatives Element ist, zu einer stärkeren Säure, dem Bromnitroäthan, $C_2H_4BrNO_2$, wird; wird nun in dieser Verbindung wieder ein Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt, so erhält man das vollständig neutrale Dibromnitroäthan, $C_2H_3Br_2NO_2$. Die Constitution dieser Körper ist folgende:

$$CH_3.CH_2NO_2, \qquad CH_3.CHBrNO_2, \qquad CH_3.CBr_2NO_2.$$

Die vier Wasserstoffatome des Sumpfgases können ebenfalls durch Nitroxyl ersetzt werden:

$$CH_3(NO_2), \qquad CH_2(NO_2)_2, \qquad CH(NO_2)_3, \qquad C(NO_2)_4.$$

Von diesen sind die drei ersten Säuren und der vierte Körper vollständig neutral.

Die Salze zerfallen in verschiedene Gruppen:

(180) Normale Salze sind solche, in denen ein Metall den basischen Wasserstoff einer Säure vollständig ersetzt hat. Früher wurden dieselben neutrale oder Mittelsalze genannt, da man beobachtet hatte, dass, wenn ein Alkali mit einer kräftigen Säure im richtigen Verhältniss zusammengebracht wird, das so erhaltene Salz weder eine saure, noch eine alkalische Reaction hat; aber dieses ist nicht bei allen normalen Salzen der Fall; denn solche, welche durch die Einwirkung einer schwachen Säure auf eine starke Base entstehen, haben, wenn sie in Wasser löslich sind, gewöhnlich eine alkalische Reaction, wie Kaliumcarbonat, K_2CO_3, Natriumphosphat, Na_3PO_4, etc., während starke Säuren mit schwachen Basen normale Salze bilden, welche sauer reagiren, wie Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, Kupfersulfat, $CuSO_4$, und viele andere Salze der Schwermetalle. Mehrbasische Säuren können normale Salze bilden, welche zwei oder mehr verschiedene Metalle enthalten, z. B. Natriumkaliumcarbonat, $CO{<}^{OK}_{ONa}$.

Mehrwerthige Metalle dagegen erzeugen manchmal Salze, die zwei Säureradicale enthalten, wie $Sr{<}^{ONO_2}_{OC_2H_3O}$, das zugleich ein Acetat und ein Nitrat ist, und $VO{<}^{O}_{O}{>}Ca$ / $O\,CaCl$, ein Calciumsalz der dreibasischen Vanadinsäure, welche dabei auch ein Chlorid ist.

(181) Saure Salze entstehen, wenn in einer mehrbasischen Säure nur ein Theil des Wasserstoffes ersetzt wird; dieselben haben häufig eine saure Reaction, wie saures Kaliumsulfat, $SO_2{<}^{OH}_{OK}$; aber auch

von der Natur der Säure und der Base hängt die Reaction des Salzes ab; so ist das saure Kaliumcarbonat, $CO\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}$, neutral, das einfachsaure Natriumphosphat, $PO\begin{matrix}OH\\ONa\\ONa\end{matrix}$, schwach alkalisch, und das zweifachsaure, $PO\begin{matrix}OH\\OH\\ONa\end{matrix}$, schwach sauer.

Eine dritte Classe von Salzen entsteht durch Vereinigung eines normalen Salzes mit einem säurebildenden Oxyde oder auch durch Erhitzen eines sauren Salzes unter Ausscheidung von Wasser. Dieselben werden zum Theil auch saure Salze genannt, obgleich sie keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten. Zu diesen gehört das Kaliumdisulfat oder Pyrosulfat, $K_2S_2O_7$, welches durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit dem normalen Sulfat und durch Erhitzen von saurem Kaliumsulfat entsteht:

$$\begin{matrix}SO_2\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\end{matrix} = \begin{matrix}SO_2\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}\\OK\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Eine ganz analoge Constitution hat das Kaliumdichromat (saure chromsaure Kalium), $K_2Cr_2O_7$:

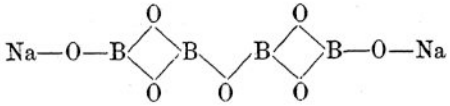
$$\begin{matrix}CrO_2\begin{matrix}OK\\O\end{matrix}\\CrO_2\begin{matrix}\\OK\end{matrix}\end{matrix},$$

und das Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, das durch Erhitzen des einfachsauren Natriumphosphates entsteht:

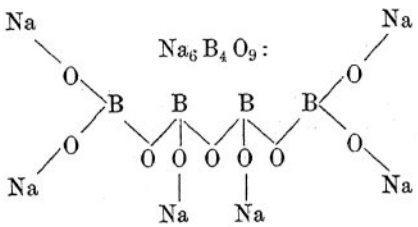
$$\begin{matrix}PO\begin{matrix}ONa\\ONa\\OH\end{matrix}\\PO\begin{matrix}OH\\ONa\\ONa\end{matrix}\end{matrix} = \begin{matrix}PO\begin{matrix}ONa\\ONa\\O\end{matrix}\\PO\begin{matrix}\\ONa\\ONa\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Zu derselben Classe von Salzen gehören auch die anderen, mehr complicirt zusammengesetzten Phosphate und die meisten Borate, wie Borax, $Na_2B_4O_7$, das Salz $Na_6B_4O_9$, Boromagnesit, $Mg_5B_4O_{11}$, Lagonit, $Fe_2B_6O_{12}$. Wenn diese Formeln die Moleculargrösse dieser Verbindungen darstellen, was jedoch zweifelhaft ist, so lässt sich ihre Constitution auf folgende Weise darstellen:

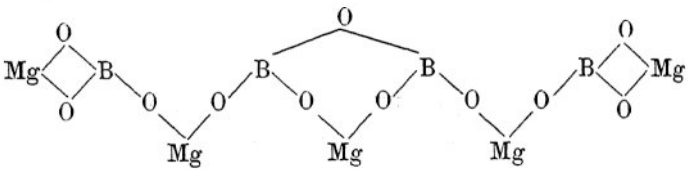
$Na_2B_4O_7$:



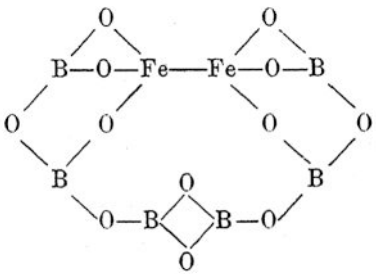
$Na_6B_4O_9$:



$Mg_5Br_4O_{11}$:

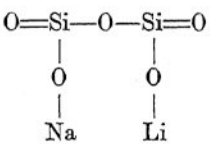


$Fe_2B_6O_{12}$:

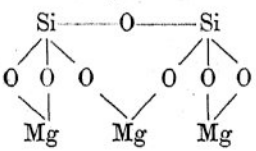


Auch die meistens sehr complicirt zusammengesetzten Silicate haben wohl eine ähnliche Constitution; als Beispiele mögen die beiden folgenden einfachen Fälle dienen:

Petalit:



Serpentin:



Man kann sich auch die Atome auf andere Weise gruppirt denken, und obige Formeln sollen nur andeuten, auf welche Weise das drei-

werthige Bor oder das vierwerthige Silicium die anderen Elemente zu einer Gruppe zusammenhalten können.

(182) Basische Salze entstehen durch Vereinigung eines Hydroxydes mit einem normalen Salze; kocht man eine Lösung von Bleinitrat mit Bleihydroxyd, so bildet sich basisches Bleinitrat:

$$Pb\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases} + Pb\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = 2\,Pb\begin{cases}OH\\ONO_2\end{cases}.$$

In derselben Weise entsteht das basische Zinkchlorid, $Zn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, während das basische Wismuthnitrat durch Einwirkung von Wasser auf das normale Salz erhalten wird:

$$Bi\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\\ONO_2\end{cases} + 2\,H_2O = Bi\begin{cases}OH\\OH\\ONO_2\end{cases} + 2\,NO_2.OH.$$

Das basische Bleinitrat kann man auch aus der Salpetersäure ableiten, deren Wasserstoff durch den Hydroxydrest ersetzt ist: $Pb\begin{cases}OH\\NO_3\end{cases}$, oder auch ist die Entstehung eines basischen Salzes allgemein durch Ersatz von einem oder mehrerer Hydroxylwasserstoffe mehrsäuriger Basen[1]) durch ein Säureradical ableitbar, wie die obigen Formeln für basisches Blei- und Wismuthnitrat zeigen.

Von anderen basischen Salzen mögen hier noch erwähnt werden:

Malachit, $CO\begin{cases}OCuOH\\OCuOH\end{cases}$

Kupferlasur, $CO\begin{cases}OCuOH\\O\\O\end{cases}Cu$ $CO\begin{cases}O\\OCuOH\end{cases}$

Bleiweiss, $CO\begin{cases}OPbOH\\O\\O\end{cases}Pb$ $CO\begin{cases}O\\OPbOH.\end{cases}$

Alle diese basischen Salze sind also zugleich Salze und basische Hydroxyde; man kennt aber auch solche, die keinen Wasserstoff enthalten, wie das basische Quecksilbersulfat, $SO_6Hg_3 = SO_4Hg + 2\,HgO$, dessen Constitution wohl folgende ist:

$$SO_2\begin{cases}OHgO\\OHgO\end{cases}Hg.$$

(183) Die bei Vereinigung von Säuren und Basen zu Salzen entstehenden Neutralisationswärmen sind genau untersucht worden und haben diese Untersuchungen ergeben, dass die Neutralisationswärmen fast gleiche sind. Bei schwachen Säuren sind dieselben etwas geringer, jedoch steht das Zu- oder Abnehmen nicht im Verhältniss mit der

---

[1]) Solche, welche mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten.

grösseren oder geringeren Stärke der Säuren. Die nachfolgende Tabelle enthält einige bezüglichen Angaben.

	Calorien[1])		Calorien
Fluorwasserstoff . .	16,2	Schwefelsäure . . .	15,7
Chlorwasserstoff . .	13,7	Salpetersäure . . .	13,7
Bromwasserstoff . .	13,7	Phosphorsäure . . .	11,3
Jodwasserstoff . . .	13,6	Chromsäure	12,3
Unterchlorige Säure .	9,9	Kohlensäure . . .	10
Chlorsäure	13,7	Oxalsäure	14
Jodsäure	13,8	Essigsäure	13,4

Vergleicht man die Neutralisationswärmen der Säuren mit denen der in Wasser löslichen Hydroxyde, so ergeben sich nach den Untersuchungen von Thomsen, unter der Voraussetzung, dass die gebildeten Salze löslich sind, für verschiedene Hydroxyde bei einer und derselben Säure annähernd gleiche Neutralisationswärmen. Bei Abscheidung des gebildeten Salzes beobachtet man grössere Differenzen.

	Schwefelsäure	Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure
Natrium	15,7	13,7	13,7
Kalium	15,6	13,7	13,7
Lithium	15,6	13,8	—
Ammonium . . .	14	12,3	12,3
Baryum	—	13,9	14,1
Strontium	—	13,8	—
Calcium	15,5	13,9	—

Eine Ausnahme macht demnach nur das Ammoniak. Die Aufstellung ergiebt ferner, dass die Neutralisationswärmen verschiedener Säuren mit ein und derselben Base gleich gross bezw. die Differenzen annähernd gleiche sind und hieraus folgt, dass bei Umsetzung zweier verschiedener Salze in verdünnter Lösung dieselbe ohne wesentliche Wärmeentwickelung vor sich geht, unter der Voraussetzung wiederum, dass die gebildeten Producte in Lösung bleiben.

Die Kenntniss der Wärme bei der Umsetzung zwischen Säuren und Hydroxyden ermöglicht die Beurtheilung des Vorganges, welcher stattfindet, wenn Salze mit Säuren in Reaction treten. Lässt man beispielsweise auf eine Lösung von Natriumsulfat Salpetersäure einwirken, so sind bei wechselnden Mengen der einen oder anderen Verbindung verschiedene Reactionen denkbar, welche sich, da keine Ausscheidung erfolgt, der directen Beobachtung entziehen.

$$Na_2SO_4 + HNO_3 = NaHSO_4 + NaNO_3,$$
$$Na_2SO_4 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NaNO_3,$$
$$2Na_2SO_4 + 4HNO_3 = Na_2SO_4 + 2NaNO_3 + H_2SO_4 + 2HNO_3.$$

[1]) Die Angaben beziehen sich auf grosse Calorien.

Durch thermochemische Beobachtung lässt sich nun feststellen, dass bei derartigen Reactionen die Basis auf beide vorhandenen Säuren sich vertheilt und durchweg die eine Säure von der Basis mehr aufnehmen kann als die andere. Die Vertheilung der Basis auf die beiden Säuren bezw. die relative Stärke der Säuren kann durch Messung ermittelt werden und drücken die erhaltenen Werthe die Aviditäten der Säuren aus (Thomsen). So ist, wie aus den oben dargestellten Reactionen sich ergiebt, die Avidität der Salpetersäure doppelt so gross, wie die der Schwefelsäure, da in der Lösung zwei Drittel des Natriumhydroxydes mit der Salpetersäure und ein Drittel mit der Schwefelsäure verbunden sind. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure besitzen die grösste Avidität, und setzt man die von einem Molecül Salpetersäure = 1, so ergeben sich gegen Natriumhydroxyd:

1	Mol.	Chlorwasserstoffsäure	1,0
1	„	Bromwasserstoffsäure	0,89
1	„	Jodwasserstoffsäure	0,79
1	„	Fluorwasserstoffsäure	0,05
$^1/_2$	„	Schwefelsäure	0,49
$^1/_2$	„	Selensäure	0,45
$^1/_3$	„	Phosphorsäure	0,25
1	„	Essigsäure	0,03
$^1/_2$	„	Oxalsäure	0,24
1	„	Blausäure	0,0

Diese Angaben sind nur gegen Natriumhydroxyd geltend, da für andere Hydroxyde andere Werthe sich ergeben. So würde die Avidität der Schwefelsäure gegen Baryumhydroxyd grösser erscheinen, als die der Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure.

Oxyde und Oxysäuren des Chlors.

(184) Chlor und Sauerstoff verbinden sich nicht direct mit einander; aber auf indirectem Wege lassen sich zwei Oxyde des Chlors darstellen, und mit Sauerstoff und Wasserstoff vereinigt sich das Chlor in vier Verhältnissen und bildet Oxysäuren, von welchen die erste dem niederen Oxyd entspricht.

Oxyde:		Oxysäuren.	
Chlormonoxyd . .	Cl_2O,	Unterchlorige Säure	$ClOH$,
Chlorperoxyd . . .	ClO_2,	Chlorige Säure . .	ClO_2H,
		Chlorsäure . . .	ClO_3H,
		Perchlorsäure . .	ClO_4H.

Um Chlor und Sauerstoff zu verbinden, ist die Gegenwart eines basischen Oxydes nothwendig. Leitet man das Gas über trockenes Quecksilberoxyd, so erhält man Chlormonoxyd und Quecksilberchlorid:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Dieselbe Reaction findet in Gegenwart von Wasser statt; man erhält eine farblose Lösung von dem Monoxyd oder vielmehr der entsprechenden unterchlorigen Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2ClOH.$$

Wird Chlor in eine kalte, verdünnte Lösung eines Alkalis, wie Aetzkali, geleitet, so entsteht statt der freien Säure das entsprechende Salz oder Hypochlorit, neben einem Chlorid:

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KCl + H_2O.$$

Ist die Lösung des Alkalis concentrirt oder erhitzt man sie, so findet eine verschiedene Reaction statt, indem sich ein Chlorat oder chlorsaures Salz bildet:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Aus dem Kaliumchlorat lässt sich die freie Chlorsäure gewinnen. Durch Reduction desselben erhält man Chlorperoxyd und chlorige Säure, welche aber ebenso wenig, wie das entsprechende Oxyd, Cl_2O_3, im freien Zustande existirt; man kennt nur Salze derselben. Die Perchlorsäure wird durch weitere Oxydation der Chlorsäure dargestellt; die diesen beiden Säuren entsprechenden Oxyde, Cl_2O_5 und Cl_2O_7, sind ebenfalls bis jetzt noch nicht frei erhalten worden.

Die Oxyde und Oxysäuren des Chlors sind, wie bei der schwachen Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff zu erwarten ist, unbeständige Körper und haben daher kräftig oxydirende Wirkungen; auffallend ist, dass die Perchlorsäure, welche doch am meisten Sauerstoff enthält, am beständigsten ist.

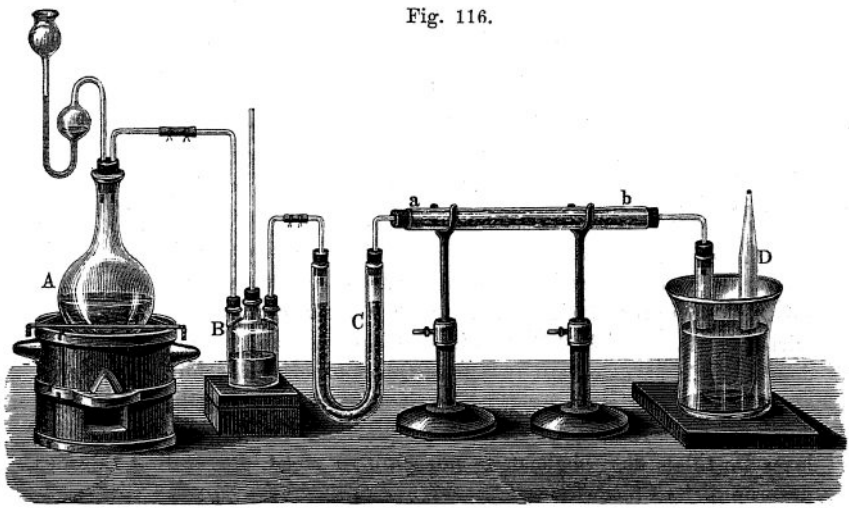
Chlormonoxyd oder Unterchlorigsäureanhydrid,

Cl_2O oder Cl—O—Cl. Volumgewicht 43,35.

(185) Berthollet beobachtete 1785, dass Chlor sich mit einem Alkali verbinden kann, ohne seine bleichenden Eigenschaften einzubüssen. Er führte die Lösung, welche er durch Einleiten von Chlor in Kalilauge erhielt, in die Bleicherei ein, statt Chlorwasser, welches er zuerst zum Bleichen benutzte; die Flüssigkeit führte im Handel den Namen Eau de Javelle, nach dem Namen der Bleicherei, wo sie zuerst gebraucht wurde. Berthollet theilte seine Entdeckung James Watt mit, welcher damals in Paris war, und dieser brachte die Nachricht davon nach Glasgow, wo Tennant 1798 ein Patent zur Darstellung von Bleichkalk nahm, welchen er durch Einwirkung

von Chlor auf gelöschten Kalk erhielt und welcher bald das theure Eau de Javelle verdrängte [1]). Diese bleichenden Verbindungen wurden, der damals herrschenden Theorie zu Folge, als Verbindungen der Basen mit Chlor oder oxydirter Salzsäure angesehen. Als Gay-Lussac und Thénard 1809 und Davy 1810 nachwiesen, dass das Chlor ein einfacher Körper ist, wurde die Constitution der Verbindungen, welche es mit Basen eingeht, zweifelhaft, bis Balard [2]) 1834 zeigte, dass diese Verbindungen als ein Gemisch von einem Chlorid mit einem unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorit aufzufassen sind. Eau de Javelle enthält hiernach die Formel $KCl + KOCl$ und der Chlorkalk $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$.

Fig. 116.



Chlormonoxyd erhält man durch Einwirkung von trockenem Chlor auf trockenes Quecksilberoxyd, welches in einer Röhre *a b*, Fig. 116, enthalten ist. Das krystallinische Quecksilberoxyd kann nicht hierzu benutzt werden; da Chlor dasselbe kaum angreift, muss man das gefällte anwenden, das sorgfältig gewaschen und getrocknet worden ist. Der dabei stattfindende Vorgang ist schon oben erklärt worden; man erhält aber dabei kein Quecksilberchlorid, sondern das braune Oxychlorid $HgO, HgCl_2$. Chlormonoxyd ist ein braungelbes Gas, welches durchdringend dem Chlor ähnlich riecht und durch starke Kälte zu einer dunkelgelben Flüssigkeit (Balard) verdichtet werden

[1]) Tennant's Patent wurde schon drei Jahre darauf für ungültig erklärt, da gerichtlich nachgewiesen wurde, dass gleich nach Berthollet's Entdeckung verschiedene Bleicher und Kattundrucker in Lancashire zur Bereitung ihrer Bleichflüssigkeit Kalkmilch anstatt Kalilauge angewandt hatten. — [2]) Ann. Chim. Phys. 57, 225.

kann, welche bei ungefähr — 19° siedet. Versucht man es umzugiessen (Balard) oder die Glasröhre, worin es enthalten ist, zuzuschmelzen, oder kratzt man sie mit einer Feile, so zersetzt sich das Monoxyd unter heftiger Explosion (Roscoe). Auch das Gas explodirt beim Erwärmen, aber nicht sehr heftig, und zwei Raumtheile zerfallen in einen Raumtheil Sauerstoff und zwei Raumtheile Chlor.

Dieselbe Zersetzung erleidet es in wenigen Minuten, aber ohne Explosion, wenn man es dem Sonnenlichte aussetzt, während es sich im zerstreuten Tageslichte mehrere Stunden lang ohne merkliche Zersetzung aufbewahren lässt (Gay-Lussac).

Viele leicht oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor oder die Alkalimetalle, entzünden sich im Gase oder verursachen eine Explosion. Auch durch Salzsäuregas wird es zersetzt unter Bildung von freiem Chlor und Wasser:

$$2\,HCl + Cl_2O = 2\,Cl_2 + H_2O.$$

Chlormonoxyd ist leicht in Wasser löslich, bei 0° absorbirt ein Raumtheil 200 Raumtheile des Gases (Balard).

Thomson hat die Bildungswärme des Chlormonoxydes zu — 17929 cal. bestimmt.

(186) Unterchlorige Säure und die Hypochlorite. Die wässerige Lösung des Chlormonoxydes muss angesehen werden als eine Lösung von unterchloriger Säure, eine Verbindung, welche im concentrirten Zustande nicht bekannt ist. Am besten stellt man sie dar, indem man Chlorwasser mit gefälltem Quecksilberoxyd schüttelt, welches sich unter Entfärbung der Flüssigkeit auflöst; man destillirt dann, um das gebildete Quecksilberchlorid zu entfernen, und erhält so ein farbloses Destillat, das, obgleich es nur halb so viel Chlor enthält, als das ursprüngliche Chlorwasser:

$$H_2O + 2\,Cl_2 + HgO = HgCl_2 + 2\,ClOH,$$

doch dieselbe bleichende Kraft hat[1]), wie dies die folgenden Gleichungen zeigen, wobei zu erinnern ist, dass das Bleichvermögen des Chlors auf einer Zersetzung des Wassers und darauf folgender Oxydation beruht:

$$1)\quad 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2,$$
$$2)\quad 2\,ClOH = 2\,ClH + O_2.$$

Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure wird auch leicht erhalten, wenn man eine Lösung einer der bleichenden Verbindungen mit gerade so viel einer verdünnten Mineralsäure destillirt, dass nur die unterchlorige Säure frei wird (Gay-Lussac). Am besten benutzt man dazu eine filtrirte Chlorkalklösung und lässt dieselbe aus einer Glasröhre mit einer feinen Oeffnung, welche bis auf den Boden der Flasche reicht, eine etwa fünfprocentige Salpetersäure einfliessen und

[1]) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **43**, 161.

schüttelt dabei gut um, um eine locale Uebersättigung zu vermeiden, durch welche Salzsäure aus dem vorhandenen Chlorid abgeschieden und sich mit der unterchlorigen Säure in Wasser und Chlor umsetzen würde. Wenn man sorgfältig verfährt, wird kein Chlor frei, oder erst dann, wenn ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden ist, und man erhält ein vollständig farbloses Destillat.

Wässerige unterchlorige Säure wird auch erhalten, wenn man Chlorkalklösung mit Chlor sättigt, und dann das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom austreibt. Die farblose Flüssigkeit enthält sodann Calciumchlorid und freie unterchlorige Säure (Gay-Lussac):

$$Ca(OCl)_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = CaCl_2 + 4\,ClOH.$$

Statt Chlorkalk kann man auch Barytwasser nehmen, wobei sich zuerst Baryumhypochlorit bildet, das wie oben weiter zersetzt wird [1]).

Die unterchlorige Säure ist eine so schwache Säure, dass ihre Salze durch Kohlensäure zerlegt werden; leitet man daher Chlor in eine Lösung eines Carbonates oder in gefällten kohlensauren Kalk, der in 40 Theilen Wasser aufgeschwemmt ist, so entsteht kein Hypochlorit, sondern freie unterchlorige Säure (Williamson):

$$CaCO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,ClOH + CaCl_2 + CO_2.$$

Auch andere Alkalisalze erzeugen diese Säure, wenn Chlor in die wässerige Lösung eingeleitet wird, wie Natriumphosphat oder normales Natriumsulfat, welches in das saure Sulfat übergeführt wird:

$$Na_2SO_4 + H_2O + Cl_2 = NaCl + NaHSO_4 + ClOH.$$

Nur verdünnte Lösungen der Salze können destillirt werden; concentrirte zersetzen sich leicht beim Erhitzen oder im Sonnenlichte, dabei zerfällt ein Theil in Chlor und Sauerstoff, und ein Theil wird zu Chlorsäure oxydirt. Die Hypochlorite oder die Salze dieser Säure sind ebenfalls leicht zersetzbare Körper, welche im reinen Zustande so gut wie unbekannt sind. Das Wichtigste derselben bildet den bleichenden Bestandtheil des Chlorkalkes, dessen Bleichkraft darauf beruht, dass Salzsäure oder Schwefelsäure damit gerade so viel Chlor entwickelt, als darin enthalten ist. Im ersteren Falle stammt die eine Hälfte des Chlors aus dem Hypochlorit und die andere aus der Salzsäure, welche zuerst unterchlorige Säure frei macht, und die sich dann mit dem Ueberschusse von Salzsäure in Chlor und Wasser umsetzt:

1) $2\,HCl + Ca(OCl)_2 = 2\,HOCl + CaCl_2$,
2) $2\,HCl + 2\,HOCl = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$.

Wendet man Schwefelsäure an, so ist der Vorgang ähnlich, indem dieselbe auch das Calciumchlorid zersetzt:

$$CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

---

[1]) Williamson, Ann. Chem. Pharm. **54**, 133.

Nach Thomson werden bei der Bildung der unterchlorigen Säure aus Chlormonoxyd und Wasser 9980 cal. entwickelt, und bei der Bildung aus den Elementen in wässeriger Lösung (Cl, O, H, aq.) 29930 cal. Bei der Bildung der Säure aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff wird Wärme absorbirt, während bei dem Zerfalle der Säure in Chlorwasserstoff und Sauerstoff 9380 cal. entwickelt werden. Das Zerfallen der unterchlorigen Säure tritt demnach leicht ein, aus welchem Grunde die Säure stark oxydirende Eigenschaften zeigt. So oxydirt dieselbe die schweflige Säure zu Schwefelsäure, die arsenige Säure zu Arsensäure und führt Eisenoxydulsalz in Oxydsalz über:

$$12\,FeSO_4 + 6\,HOCl = 4\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Aus Manganoxydulsalzen scheidet die unterchlorige Säure oder Lösung eines Hypochlorites braunes Mangandioxyd ab:

$$MnO + HOCl = MnO_2 + HCl.$$

Bemerkenswerth ist noch die Einwirkung der Säure bezw. des Hypochlorits auf wässeriges Ammoniak:

$$2\,NH_3 + 3\,HOCl = N_2 + 3\,HCl + 3\,H_2O.$$

Diese Reactionen dienen auch zur qualitativen Erkennung der unterchlorigen Säure.

Chlorperoxyd oder Chlordioxyd, ClO_2.

Volumgewicht 33,645.

(187) Diese Verbindung wurde 1815 von Davy entdeckt. Bei ihrer Darstellung muss man mit der grössten Vorsicht verfahren, da sie im gasförmigen und flüssigen Zustande sich leicht unter heftiger Explosion zersetzt. Um sie darzustellen, bringt man reine, concentrirte Schwefelsäure in eine kleine Retorte und setzt allmälig gepulvertes Kaliumchlorat hinzu, worauf man mit warmem Wasser gelinde erwärmt. Die zuerst gebildete Chlorsäure zersetzt sich dann in Perchlorsäure und Chlorperoxyd:

$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,ClO_3H,$$
$$3\,ClO_3H = ClO_4H + 2\,ClO_2 + H_2O.$$

Das gelbbraune Gas fängt man durch Verdrängung der Luft in kleinen Cylindern auf, da es in Wasser löslich ist und von Quecksilber zersetzt wird. Es riecht eigenthümlich chlorähnlich und zugleich nach gebranntem Zucker. Bei niedriger Temperatur verdichtet es sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche bei 9,9° siedet und bei — 79° zu einer orangerothen, krystallinischen Masse erstarrt. Obgleich es sehr explosiv ist, kann man es ohne Zersetzung destilliren, wenn man Sorge trägt, dass es nicht mit organischen Körpern, wie Kork oder

Kautschuk, in Berührung kommt[1]). Erhitzt man chlorsaures Kalium mit Oxalsäure, so findet folgende Reaction statt:

$$2\,KClO_3 + 2\,H_2C_2O_4 = K_2C_2O_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + 2\,ClO_2.$$

Man erhält so ein Gemisch von Chlorperoxyd und Kohlendioxyd, welche Beimischung die Darstellung viel weniger gefährlich macht[2]).

Im Dunkeln lässt sich das Chlorperoxyd unverändert aufbewahren; dem Lichte ausgesetzt zerfällt es aber allmälig in seine Elemente; dasselbe findet schnell und gewöhnlich unter Explosion statt, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen lässt.

Phosphor, Aether, Zucker und andere Körper entzünden sich von selbst in dem Gase. Die oxydirenden Eigenschaften des Chlorperoxydes werden durch die beiden folgenden Versuche schön erläutert.

Man mischt auf einem glatten Papierbogen ungefähr gleiche Theile von weissem Zucker und chlorsaurem Kalium, welche vorher fein gepulvert worden sind, bringt das Gemisch auf einen Teller oder eine Steinplatte und berührt es mit einem Glasstabe, der mit concentrirter Schwefelsäure benetzt ist. Augenblicklich tritt eine äusserst lebhafte Verbrennung ein, welche dadurch verursacht wird, dass die kleine Menge von freigemachtem Chlorperoxyd etwas Zucker entzündet, und die Verbrennung dann rasch auf Kosten des Sauerstoffes des chlorsauren Kaliums vor sich geht.

Man bringt auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Cylinders einige Stückchen Phosphor und einige Krystalle chlorsaures Kalium, und lässt dann durch eine Trichterröhre concentrirte Schwefelsäure am Boden ausfliessen. Sehr bald entzündet sich der Phosphor unter dem Wasser und verbrennt mit hell aufblitzender Flamme.

Wasser von 4° löst etwa sein 20faches Volum von Chlorperoxyd und bei einer niedrigeren Temperatur bildet es damit ein krystallisirtes Hydrat. Sättigt man die Lösung mit einem Alkali, so entsteht ein Gemisch von Chlorat und Chlorit:

$$2\,KOH + 2\,ClO_2 = KClO_3 + KClO_2 + H_2O.$$

Wenn man chlorsaures Kalium mit Salzsäure behandelt, so erhält man ein gelbes Gas, welches Davy zuerst für ein neues Oxyd des Chlors hielt und Euchlorin nannte. Später aber wurde bewiesen, dass dieser Körper ein Gemisch von freiem Chlor und einem seiner Oxyde ist, und Pebal hat gezeigt, dass Euchlorin aus einem Gemisch von Chlor und Chlorperoxyd in wechselnden Mengen besteht[3]). Da dasselbe sehr kräftig oxydirend wirkt und leicht darzustellen ist, so wird es als Desinfectionsmittel häufig angewandt.

---

[1]) Pebal, Ann. Chem. Pharm. **177**, 1; Schacherl, ibid. **206**, 98. — [2]) Calvert und Davies, Journ. Chem. Soc. **11**, 193. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 1.

Der Gasdichte des Chlordioxydes entsprechend (34,5 bei 10°) hat Pebal in Uebereinstimmung mit Gay-Lussac und Davy die Molecularformel ClO_2 für dieselbe aufgestellt, es ist indess wahrscheinlich, dass der flüssigen Verbindung die Formel Cl_2O_4 zukommt, so dass dieselbe als ein gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und der Chlorsäure anzusehen wäre:

$$ClO_2—O—ClO \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Für diese Annahme spricht zunächst das Verhalten der wässerigen Lösung des Chlordioxydes gegen Alkalihydroxyde, bei welcher Reaction ein Salz der Chlorsäure und der chlorigen Säure gebildet wird:

$$\begin{matrix} ClO \\ ClO_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\,KOH = \underbrace{ClO_2.OK}_{\text{Kaliumchlorat}} + \underbrace{ClO.OK}_{\text{Kaliumchlorit}} + H_2O.$$

Auch die Analogie des Chlordioxydes mit dem Stickstoffdioxyd, welchem im gasförmigen Zustande die Molecularformel NO_2 und im flüssigen Zustande die Formel N_2O_4 zukommt, und als gemischtes Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure anzusehen ist, spricht zu Gunsten obiger Annahme.

Chlorige Säure, ClO_2H.

(188) Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Kaliumchlorat in Gegenwart eines Reductionsmittels, wie Arsentrioxyd[1]) oder Zucker[2]), erhält man ein grünlichgelbes Gas, welches man früher für Chlortrioxyd, Cl_2O_3, hielt; wie aber Garzarolli-Thurnlackh gezeigt hat, ist dasselbe ein Gemisch von Chlorperoxyd mit freiem Chlor und Sauerstoff[3]). Die chlorige Säure ist daher nicht bekannt, wohl aber sind es ihre Salze oder Chlorite. Um Kaliumchlorit darzustellen, leitet man das Gas, welches man durch Erhitzen von Oxalsäure und Kaliumchlorat erhält, in Wasser und setzt zu der vor Licht geschützten Lösung die nöthige Menge reiner Kalilauge, und dampft im luftverdünnten Raume bei 45 bis 50° ein, bis Kaliumchlorat auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird wiederholt ebenso behandelt, sodann mit Alkohol versetzt, um Kaliumcarbonat zu entfernen, und dann im luftleeren Raume verdunstet[4]).

Kaliumchlorit, ClO_2K, krystallisirt in dünnen, zerfliesslichen Nadeln; mit Silbernitrat giebt es einen Niederschlag von Silberchlorit, ClO_2Ag, das aus kochendem Wasser in gelben Schuppen krystallisirt.

---

[1]) Millon, Ann. Chim. Phys. [3] 7, 298; Brandau, Ann. Chem. Pharm. 151, 340. — [2]) Schiel, Ann. Chem. Pharm. 109, 317. — [3]) Schiel, Ann. Chem. Pharm. 209, 184. — [4]) Garzarolli-Thurnlackh und Hayn, ibid. 209, 203.

Bleichlorit, $(ClO_2)_2Pb$, ist ebenfalls in Wasser wenig löslich und krystallisirt in gelben Schuppen oder glänzenden Nadeln. Erwärmt man es mit wasserfreiem Natriumcarbonat, so entwickelt sich Chlorperoxyd, und erhitzt man es auf 100°, so detonirt es. Mit Schwefel zusammengerieben, tritt Entzündung ein (Schiel).

Die löslichen Chlorite schmecken ätzend, bleichen organische Farbstoffe, auch nach Zusatz von arseniger Säure, wodurch sie sich von den Hypochloriten unterscheiden.

Chlorsäure, $HClO_3$.

(189) Die Chlorsäure wurde von Berthollet 1786 entdeckt und entsteht immer, wenn die niedrigeren Säuren oder wässerige Lösungen der Oxyde dem Lichte ausgesetzt werden. Am besten erhält man sie jedoch, wenn man Baryumchlorat mit einer äquivalenten Menge von reiner verdünnter Schwefelsäure zersetzt (Gay-Lussac, 1814):

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,HClO_3 + BaSO_4.$$

Wenn der Niederschlag des unlöslichen Baryumsulfats sich abgesetzt hat, giesst man die klare Flüssigkeit ab und lässt sie im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure eindampfen. Der so erhaltene Rückstand enthält 40 Proc. reine Chlorsäure oder entspricht der Formel $HClO_3 + 7\,H_2O$. Stärker lässt sich die Säure nicht erhalten, da bei weiterem Eindampfen Zersetzung eintritt, unter Bildung von Perchlorsäure, freiem Chlor und Sauerstoff. Chlorsäure wird auch erhalten durch Zersetzung von chlorsaurem Kalium mit wässeriger Silicofluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, wobei sich unlösliches Kaliumsilicofluorid, K_2SiF_6, bildet. Um die decantirte Flüssigkeit von überschüssigem Silicofluorwasserstoff zu trennen, setzt man etwas präcipitirte Kieselerde hinzu und verdampft im luftverdünnten Raume, wobei Siliciumfluorid, SiF_4, als Gas entweicht, während man einen Ueberschuss von Kieselerde leicht durch Absetzenlassen trennen kann.

Die möglichst concentrirte Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur ziemlich beständig, dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sie sich jedoch allmälig unter Bildung von Ueberchlorsäure. Organische Körper, wie Holz oder Papier, zersetzen die Säure rasch und fangen gewöhnlich Feuer. Die wässerige Säure ist farblos, hat eine stark saure Reaction, stechenden Geruch und wirkt kräftig oxydirend. Sie ist eine einbasische Säure, d. h. sie enthält ein Atom Wasserstoff, welches durch Metalle ersetzt werden kann; man erhält auf diese Weise Salze, welche Chlorate genannt werden und von welchen das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium, $KClO_3$, das wichtigste ist; dasselbe entsteht, wenn man eine warme Lösung von Aetzkali mit Chlor sättigt:

$$3\,Cl_2 + 6\,KOH = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Von dem zugleich gebildeten Kaliumchlorid lässt es sich leicht trennen, da es viel weniger in Wasser löslich ist und daher beim Erkalten auskrystallisirt. Andere Chlorate lassen sich in ähnlicher Weise darstellen; so bildet sich Calciumchlorat, wenn man Chlor in heisse Kalkmilch einleitet:

$$6\,Cl_2 + 6\,Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O.$$

Das Calciumchlorat wird zur Darstellung des Kaliumchlorates im Grossen angewendet, da bei der Gewinnung des Salzes aus Chlor und Kaliumhydroxyd, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, nur ein Fünftel des Kaliums in Chlorat umgesetzt wird. Die Umwandlung des Calciumchlorates in Kaliumsalz geschieht mittelst Chlorkalium:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2.$$

Durch Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Kaliumhydroxyd entsteht eine Lösung von Chlorkalium und Kaliumhypochlorit: $3\,KCl + 3\,KClO$, welche beim Erwärmen in Kaliumchlorat und Chlorkalium: $KClO_3 + 5\,KCl$, übergeht. Die Wärmemenge, welche bei der Zersetzung von $3\,KClO$ in $KClO_3 + 2\,KCl$ entbunden wird, entspricht 24090 cal. (Thomson).

Alle Chlorate sind in Wasser löslich und viele an der Luft zerfliesslich. Am wenigsten löslich ist das Kaliumchlorat, von dem sich bei 0^0 3,3 Theile in 100 Theilen Wasser, bei 15^0 ungefähr doppelt so viel lösen.

Die Chlorate erkennt man daran, dass ihre Lösungen nicht von Silbernitrat gefällt werden; erhitzt man aber das trockene Salz, so entweicht Sauerstoff und ein Chlorid bleibt zurück. Setzt man zu der Lösung eines Chlorates etwas Indigolösung und Salzsäure, so verschwindet die blaue Farbe nicht, wohl aber auf Zusatz von schwefliger Säure oder eines Salzes derselben, indem dann die Chlorsäure zu einem niedrigeren Oxyd reducirt wird. Behandelt man ein Chlorat mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich das tiefgelbe und sehr explosive Chlorperoxyd.

Die Zusammensetzung der Chlorsäure ist durch die Untersuchungen von Stas[1]) sehr genau ermittelt worden. Nach seinen Analysen enthält Silberchlorat in 100 Gewichtstheilen:

Chlor	18,5257
Sauerstoff	25,0795
Silber	56,3948
	100,0000

Dividirt man diese Zahlen mit den betreffenden Atomgewichten, so erhält man als Verhältniss zwischen der Anzahl der Atome:

[1]) Unters. Gesetz. chem. Prop. (s. S. 115); Marignac, Bibl. univers. **45**, 347.

$$\frac{18{,}5275}{35{,}37} = 0{,}5238, \qquad \frac{25{,}0795}{15{,}96} = 1{,}5714, \qquad \frac{56{,}3948}{107{,}66} = 0{,}5238.$$

Diese Zahlen stehen aber genau im Verhältniss von 1 : 3 : 1 oder Silberchlorat ist $AgClO_3$ und Chlorsäure folglich $HClO_3$.

Ueberchlor- oder Perchlorsäure, $HClO_4$.

(**190**) Diese Säure wurde von Stadion 1816 entdeckt; sie entsteht als Zersetzungsproduct der Chlorsäure durch Licht oder Wärme:

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + Cl_2 + 2\,O_2 + H_2O.$$

Am besten aber erhält man sie aus ihrem Kaliumsalze, welches leicht in beliebiger Quantität zu erhalten ist. Unter Sauerstoff ist schon erwähnt worden, dass, wenn Kaliumchlorat erhitzt wird, die geschmolzene Masse bei einem gewissen Zeitpunkte erstarrt, indem sich Kaliumperchlorat bildet:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und lässt sich daher durch Waschen von dem grössten Theile des Kaliumchlorids befreien. Um noch vorhandenes Chlorat zu entfernen, behandelt man den Rückstand mit warmer Salzsäure so lange, als Chlor und Chlorperoxyd entweichen und krystallisirt schliesslich aus kochendem Wasser um.

Um Perchlorsäure darzustellen, destillirt man das reine trockene Salz in einer Retorte mit der vierfachen Menge höchst concentrirter Schwefelsäure. Bei 110° fangen weisse Dämpfe an sich zu entwickeln, und eine farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche aus wasserfreier Ueberchlorsäure, $HClO_4$, besteht, destillirt über[1]). Setzt man die Destillation fort, so verwandelt sich die Flüssigkeit allmälig in weisse Krystalle, welche die Zusammensetzung $HClO_4 + H_2O$ haben und deren Bildung leicht zu erklären ist; ein Theil der Säure zerfällt nämlich bei der Destillation in niedere Oxyde des Chlors und in Wasser. Wird das krystallisirte Hydrat wieder erhitzt, so zerlegt es sich in wasserfreie Säure, welche überdestillirt, während wässerige Säure, die erst bei 203° kocht, zurückbleibt. Dieses Verhalten benutzt man, um chemisch reine Säure zu erhalten, da die bei der ersten Destillation gewonnene stets durch übergerissene Schwefelsäure verunreinigt ist.

Die reine Perchlorsäure ist eine farblose oder gelbe, bewegliche Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 35° erstarrt und bei 15,5° das specifische Gewicht 1,782 hat. Sie zieht sehr begierig Wasser an und stösst daher an der Luft dicke weisse Nebel aus; in Wasser getropft,

---

[1]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **121**, 346.

löst sie sich unter zischendem Geräusch und starker Wärmeentwickelung. Sie entzündet augenblicklich Papier oder Holz mit explosiver Heftigkeit, und lässt man wenige Tropfen auf Holzkohle fallen, so findet eine Explosion statt, welche der des Chlorstickstoffes wenig nachsteht. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie schmerzliche Wunden, welche erst nach Monaten heilen und eine dauernde Narbe hinterlassen. Wenn man die reine Säure destillirt, so tritt Zersetzung ein; die in der Retorte befindliche färbt sich dunkelroth, der Farbe des Broms ähnlich, und zersetzt sich schliesslich unter heftiger Explosion. Die Zusammensetzung der sich hierbei bildenden Verbindung ist unbekannt. Die wasserfreie Säure zerfällt nach einigen Tagen auch selbst im Dunkeln unter Explosion.

Die Methode, durch welche die Zusammensetzung dieser Säure ermittelt worden ist, mag hier als Beispiel einer quantitativen Analyse solcher Verbindungen aufgeführt werden.

Die Säure wurde in einer kleinen Glaskugel, Fig. 117, deren Enden zugeschmolzen wurden, abgewogen und, nachdem die Spitzen abgebrochen, mit Wasser verdünnt. Zu der Lösung wurde reines kohlensaures Kalium gesetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte und dieselbe, nachdem sie mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, bestehend aus essigsaurem und perchlorsaurem Kalium, wurde mit möglichst wenig absolutem Alkohol gewaschen, in welchem das essigsaure Salz leicht löslich, das Perchlorat aber so gut wie unlöslich ist. Das reine Salz wurde bei 100° getrocknet und dann gewogen.

0,7840 g der Säure lieferten 1,0800 g Kaliumperchlorat, welches 0,7828 g reiner Säure entspricht, oder die analysirte enthielt 99,85 Proc. $HClO_4$, vorausgesetzt, dass das erhaltene Salz auch wirklich die Formel $KClO_4$ hat. Um sich davon zu überzeugen, wurden die Mengen des darin enthaltenen Sauerstoffes, Chlors und des Kaliums auf folgende Weise ermittelt.

0,9915 g des trockenen Salzes wurden in einer langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase mit reinem, trockenem Eisenoxyd gemischt und erhitzt; der Zusatz des Oxydes hatte den Zweck, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur stattfinden zu lassen. Der Gewichtsverlust betrug 0,4570 g Sauerstoff.

Fig. 117.

Der Rückstand wurde mit warmem Wasser vollständig ausgelaugt und das Chlor in der Lösung als Silberchlorid gefällt. Zur vollständigen Fällung wurden 0,7683 g reines Silber verbraucht, entsprechend 0,2524 g Chlor.

0,3165 g des Salzes wurden mit reiner Schwefelsäure sorgfältig erhitzt und der Rückstand geglüht, wobei 0,2010 g Kaliumsulfat erhalten wurden.

Aus diesen Zahlen lässt sich leicht die Zusammensetzung in 100 Theilen berechnen; wie die folgende Zusammenstellung zeigt, entspricht diese (innerhalb unvermeidlicher Versuchsfehler) der berechneten Zusammensetzung:

			Berechnet		Gefunden
Chlor,	Cl . . .	35,37	25,58	. . .	25,56
Sauerstoff,	O_4 . . .	63,84	46,18	. . .	46,09
Kalium,	K . . .	39,04	28,24	. . .	28,58
		138,25	100,00		100,23

(191) Hydrate der Perchlorsäure. Das Monohydrat, $HClO_4 + H_2O$, dessen Bildung schon oben erwähnt worden ist, wird leicht erhalten, wenn man die reine Säure sorgfältig mit so viel Wasser mischt, dass Krystalle entstehen. Dieser Körper, welcher von Serullas entdeckt worden ist, wurde früher für die wasserfreie Säure gehalten. Er schmilzt bei 50° und erstarrt wieder bei dieser Temperatur in farblosen, nadelförmigen Krystallen, welche oft mehrere Zoll lang sind. Die flüssige Verbindung stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und oxydirt Papier, Holz und andere organische Körper mit Heftigkeit.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich das Monohydrat bei höherer Temperatur in die wasserfreie Säure und in wässerige Säure; die letztere bildet eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche die grösste Aehnlichkeit mit Vitriolöl hat; sie siedet constant bei 203°, hat das specifische Gewicht 1,82 und enthält 71,6 Proc. $HClO_4$, was keiner bestimmten chemischen Verbindung entspricht; die Formel $HClO_4 + 2H_2O$ erfordert 73,11 Proc. $HClO_4$. Eine Säure von derselben Zusammensetzung und demselben constanten Siedepunkte erhält man, wenn man eine schwächere Säure destillirt, wobei der Rückstand immer concentrirter wird, bis er obige Zusammensetzung erlangt hat. Die wässerige Ueberchlorsäure zeigt also dasselbe Verhalten, wie andere wässerige Säuren.

Perchlorate. Die Perchlorsäure ist eine kräftige, einbasische Säure; ihre Salze sind alle in Wasser löslich, und viele sind zerfliesslich. Am wenigsten löslich sind Kaliumperchlorat, $KClO_4$, welches bei 21° 58 Theile Wasser zur vollständigen Lösung gebraucht, und Rubidiumperchlorat, $RbClO_4$, das 92 Theile erfordert. Beide sind in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, und man kann daher die Perchlorsäure zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle benutzen.

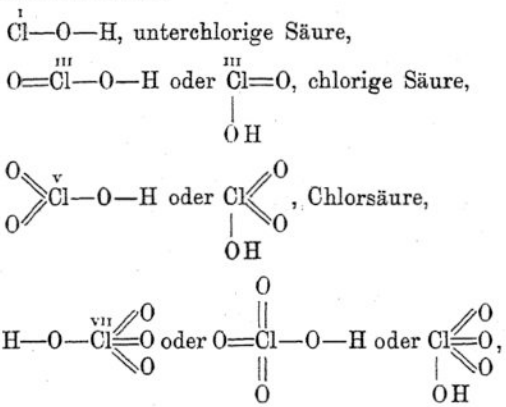
Die Perchlorate unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, dass sie erst bei einer höheren Temperatur zersetzt, von Salzsäure nicht angegriffen werden und bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure kein explosives Chlorperoxyd entwickeln.

(192) Die chemische Structur der Sauerstoffverbindungen des Chlors ist schon S. 132 und 133 besprochen worden. Nimmt man in denselben das Chlor als einwerthig an, was von einigen Chemikern

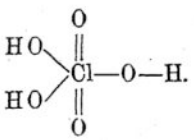
geschieht, so ist in den Verbindungen Sauerstoff an Sauerstoff durch je eine Valenz gebunden:

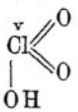
Unterchlorige Säure . . . . . Cl—O—H,
Chlorige Säure . . . . . Cl—O—O—H,
Chlorsäure . . . . . Cl—O—O—O—H,
Ueberchlorsäure . . . . . Cl—O—O—O—O—H.

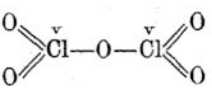
Dass in diesen Verbindungen eine Anzahl von Sauerstoffatomen kettenförmig vereinigt sind, ist nicht anzunehmen, da derartige Substanzen sich durch leichte Zersetzbarkeit (wie beispielsweise das Wasserstoffsuperoxyd, H—O—O—H), auszeichnen. Bei der unterchlorigen und der chlorigen Säure ist dies ja, wie bereits erwähnt, der Fall, jedoch ist die Chlorsäure als eine beständige Verbindung anzusehen und die Ueberchlorsäure ist noch beständiger als die Chlorsäure. Nimmt man in den betreffenden Verbindungen das Chlor als mehrwerthig an, welche Annahme gerechtfertigt erscheint, so ist in denselben der Sauerstoff an Chlor gebunden, und man gelangt zu folgenden Structurformeln:



Dem Monohydrat der Ueberchlorsäure, $HClO_4 + H_2O$, kommt demnach folgende Constitutionsformel zu:



Bei Annahme der Formel  für die Chlorsäure würde das

Anhydrid derselben die Constitutionsformel  besitzen.

Oxysäuren des Broms.

(193) Man kennt bis jetzt kein Oxyd des Broms, sondern nur die folgenden Oxysäuren:

Unterbromige Säure . . .	$HBrO$,
Bromsäure	$HBrO_3$,
Perbromsäure	$HBrO_4$.

Unterbromige Säure, $HBrO$. Diese Säure oder ihre Salze, die Hypobromite, entstehen, den entsprechenden Verbindungen des Chlors analog, durch Einwirkung von Brom auf gewisse Metalloxyde (Balard), die freie Säure bildet sich durch Schütteln von Bromwasser und Quecksilberoxyd:

$$2\,Br_2 + HgO + H_2O = 2\,HOBr + HgBr_2.$$

Setzt man nun abwechselnd mehr Brom und Quecksilberoxyd hinzu, so erhält man schliesslich eine Lösung, welche in 100 ccm 6,2 g Brom als unterbromige Säure enthält. Destillirt man dieselbe unter dem gewöhnlichen Luftdrucke, so zersetzt sich der grösste Theil der Verbindung in Brom und Sauerstoff, im luftverdünnten Raume aber destillirt sie bei 40° ohne Zersetzung [1]).

Die wässerige unterbromige Säure ist eine strohgelbe Flüssigkeit, welche wie die unterchlorige Säure stark oxydirend wirkt und organische Farbstoffe bleicht. Mit gelöschtem Kalk bildet Brom die Verbindung $CaBr_2 + Ca(BrO)_2$, welche dem Chlorkalke sehr ähnlich ist und Bromkalk genannt wird.

(194) Bromsäure, $HBrO_3$, und Bromate. Löst man Brom in Kali- oder Natronlauge auf, so bildet sich eine farblose Lösung, welche ein Gemisch von einem Bromid und Bromat enthält:

$$3\,Br_2 + 6\,KHO = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Das schwer lösliche Kaliumbromat lässt sich durch Krystallisation leicht von dem sehr löslichen Bromid trennen.

Kaliumbromat bildet sich auch, wenn man Bromdampf in eine mit Chlor gesättigte Lösung von kohlensaurem Kalium leitet.

Freie Bromsäure entsteht, wenn man Chlor in Bromwasser leitet:

$$Br_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HBrO_3 + 10\,HCl.$$

Am besten erhält man aber die freie Säure aus dem sehr schwer löslichen Silberbromat, welches als ein Niederschlag erhalten wird, wenn man eine Lösung eines Bromates mit Silbernitrat mischt. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Wasser und Brom be-

[1]) Dancer, Ann. Chem. Pharm. 125, 237.

handelt, wodurch unlösliches Silberbromid und eine Lösung von Bromsäure entstehen:

$$5\,AgBrO_3 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = 5\,AgBr + 6\,HBrO_3.$$

Man erhält so eine farblose, stark saure Flüssigkeit, welche Lackmus erst röthet und dann bleicht und sich, auf 100° erhitzt, unter Abgabe von Sauerstoff und Bromdämpfen zersetzt. Sie wird ebenfalls von Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoff zerlegt, wobei folgende Reactionen stattfinden:

1) $2\,HBrO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = Br_2 + 5\,H_2SO_4$,
2) $2\,HBrO_3 + 5\,SH_2 = Br_2 + 6\,H_2O + 5\,S$,
3) $HBrO_3 + 5\,HBr = 3\,Br_2 + 3\,H_3O$.

Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff zersetzen sie in analoger Weise unter Bildung von Chlorbrom oder Jodbrom.

Die Bromate sind meistens schwer löslich und zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoff und ein Bromid, ohne dass ein Perbromat entsteht.

Perbromsäure, $HBrO_4$, bildet sich, nach Kämmerer, durch Einwirkung von Brom auf verdünnte Perchlorsäure, indem das Brom das Chlor austreibt [1]). Andere Chemiker, welche die Versuche wiederholten, konnten jedoch keine Perbromsäure erhalten, und ihre Existenz erscheint daher mehr als zweifelhaft [2]).

Oxyde und Oxysäuren des Jods.

(195) Nur ein Oxyd des Jods ist mit Bestimmtheit bekannt, das Pentoxyd, J_2O_5, welches sich mit Wasser zu Jodsäure, HJO_3, vereinigt. Ausserdem kennt man noch die Perjodsäure.

Jodpentoxyd, J_2O_5, und Jodsäure, HJO_3. Diese Säure wurde zuerst von Davy in Form des Kaliumsalzes erhalten durch Einwirkung von Jod auf Kalilauge:

$$3\,J_2 + 6\,KOH = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Die freie Säure erhält man am besten, indem man einen Theil Jod mit zehn Theilen reiner, rauchender Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, bis das Jod sich gelöst hat und keine rothen Dämpfe mehr auftreten:

$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O.$$

Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand auf 200° erhitzt, um jede Spur von Salpetersäure zu entfernen. Das so erhaltene weisse Pulver ist Jodpentoxyd, J_2O_5; es hat bei 0° das specifische Gewicht von 44,87, wird durch Erhitzen auf 300° in Jod und Sauer-

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 90, 190. — [2]) Wolfram, Ann. Chem. Pharm. 198, 95.

stoff zersetzt und löst sich leicht in Wasser unter Erwärmen auf. Aus der syrupdicken Lösung setzen sich rhombische Krystalle von Jodsäure ab.

Dieselbe Säure kann auch erhalten werden durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Baryumjodat, welches auf folgende Weise dargestellt wird. Man bringt die nöthige Menge Jod in eine heisse concentrirte Lösung von Kaliumchlorat und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Augenblicklich fängt eine stürmische Entwickelung von Chlor an, und nach dem Erkalten krystallisirt Kaliumjodat aus. Setzt man Baryumchlorid zu einer Lösung von Kaliumjodat, so wird Baryumjodat als weisser Niederschlag erhalten.

Jodsäure bildet sich ferner, wenn man Chlor in Wasser leitet, in welchem Jod suspendirt ist:

$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HJO_3 + 10\,ClH.$$

Um die gebildete Salzsäure zu entfernen, setzt man gefälltes Silberoxyd hinzu, bis sie vollständig in unlösliches Silberchlorid verwandelt ist.

Die Jodsäure hat bei 0^0 das specifische Gewicht 4,629, ist leicht löslich in Wasser, und die concentrirte, wässerige Lösung siedet bei 104^0 [1]), röthet Lackmus zuerst und bleicht es dann.

Wird Jodsäure oder ihr Anhydrid mit brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, organischen Stoffen u. s. w. erhitzt, so entzündet sie dieselben unter Verpuffung. Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff sowie Jodwasserstoff reduciren die Säure unter Abscheidung von Jod:

1) $2\,HJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = J_2 + 5\,H_2SO_4$,
2) $2\,HJO_3 + 5\,H_2S = J_2 + 5\,S + 6\,H_2O$,
3) $HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$.

Die Jodsäure wird als eine einbasische Säure angesehen. Nimmt man das Jod als einwerthig an, so ist ihre Structurformel J—O—O—OH, bei Annahme von fünfwerthigem Jod (analog wie die Chlorsäure):

Von der Chlorsäure und Bromsäure unterscheidet sich die Jodsäure dadurch, dass dieselbe ausser den normalen Salzen noch saure Salze bildet, welche man als moleculare Verbindungen der Säure mit einem normalen Salze betrachtet. So existiren beispielsweise folgende Kaliumsalze:

Normales Kaliumjodat, KJO_3,
Saures Kaliumjodat, KJO_3, HJO_3 oder $KH(JO_3)_2$,
Zweifach saures Kaliumjodat, KJO_3, $2\,HJO_3$ oder $KH_2(JO_3)_3$.

[1]) Ditte, Ann. Chim. Phys. [4] 21, 5.

Die sauren Salze der Jodsäure lassen sich indess auch als Salze condensirter Jodsäuren ansehen und von Jodsäureanhydrid, $JO_2—O—JO_2$, oder $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{V}{J}—O—\overset{V}{J}\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$, ableiten, in der Art, dass ein Atom Sauerstoff der Gruppe JO_2 durch die Gruppe OK (oder OH) und die einwerthige Gruppe $O—JO_2$ ersetzt wird:

Normales Kaliumjodat . . . $OK.JO_2$,

Saures Kaliumjodat . . . .

$$OK—JO—O—J(OH)_2—OK,$$
$$\begin{matrix}|\\O\\|\\JO_2\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}|\\O\\|\\JO_2\end{matrix}$$

Zweifach saures Kaliumjodat

$$OK—JO—O—JO(OH)_2.$$
$$\begin{matrix}|\\O\\|\\JO_2\end{matrix}$$

Blomstrand betrachtet die Jodsäure, mit Rücksicht auf die Existenz saurer Salze, als zweibasisch und nimmt als Molecularformel derselben $H_2J_2O_6$ an. Die Structurformel würde demnach, bei Annahme von fünfwerthigem Jod, sein:

$$HO—O\overset{V}{J}\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{V}{J}O—OH.$$

Hiernach würde das neutrale Kaliumsalz die Zusammensetzung $J—JO_6K_2$ und das saure Salz die Zusammensetzung $J—JO_6HK$ besitzen. Für die zweibasische Natur der Säure spricht zunächst der Isomorphismus der Säure mit den zweibasischen organischen Säuren Bernsteinsäure und Itaconsäure, sowie der Umstand, dass die Bildungswärme (Wärmetönung) der Jodsäure mehr als das Zweifache der einbasischen Chlorsäure beträgt.

Die normalen Jodate sind meistens unlöslich oder schwer löslich in Wasser; am löslichsten sind die der Alkalimetalle; beim Erhitzen zerfallen die Jodate entweder in Sauerstoff und Jodid, oder Jod und Sauerstoff entweichen und ein Oxyd oder Metall bleibt zurück:

$$Ba(JO_3)_2 = BaO + J_2 + O_5,$$
$$AgJO_3 = Ag + J + O_3.$$

Um Jodsäure nachzuweisen, versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Stärkekleister und fügt dann ein schwefligsaures Salz oder schweflige Säure tropfenweise zu, wodurch Jod frei wird, welches das Stärkemehl bläut.

(196) Perjodsäure, Ueberjodsäure. Diese Verbindung wurde von Magnus und Ammermüller entdeckt[1]), und später

[1]) Pogg. Ann. 28, 514.

von anderen Chemikern, namentlich Rammelsberg, näher untersucht. Die normale Säure, HJO_4, ist nicht bekannt, sondern nur das Hydrat, $H_5JO_6 = HJO_4 + 2H_2O = JO(OH)_5$, welches erhalten werden kann durch Einwirkung von Jod auf wässerige Perchlorsäure, oder wenn man das Silbersalz mit Brom zersetzt:

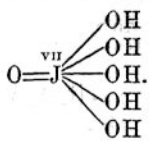
$$HClO_4 + J + 2H_2O = H_5JO_6 + Cl.$$

Perjodsäure ist ein farbloser, durchsichtiger, krystallinischer Körper, welcher sehr hygroskopisch ist und an der Luft zerfliesst. Sie schmilzt bei 133° und zerlegt sich bei 140° vollständig in Wasser, Sauerstoff und Jodpentoxyd. Die wässerige Lösung hat eine stark saure Reaction. Gegen brennbare Körper sowie gegen reducirende Substanzen verhält sie sich wie Jodsäure.

Das Anhydrid der Ueberjodsäure, J_2O_7, ist unbekannt. Theoretisch sind aus demselben durch Eintritt von zwei Hydroxylgruppen an die Stelle von einem Sauerstoffatome folgende Hydrate ableitbar:

	Salze derselben:
$J_2O_6(OH)_2 = 2JO_3.OH$	Metaperjodate,
$J_2O_5(OH)_4$	Diperjodate,
$J_2O_4(OH)_6 = 2JO_2(OH)_3$. . . .	Mesoperjodate,
$J_2O_3(OH)_8$,	
$J_2O_2(OH)_{10} = 2JO(OH)_5$. . . .	Paraperjodate,
$J_2O(OH)_{12}$,	
$J_2(OH)_{14} = 2J(OH)_7$	Salze unbekannt.

Dem darstellbaren Hydrat der Perjodsäure entsprechend muss die Säure als fünfbasisch und das Jodatom als siebenwerthig angenommen werden. Die Structurformel der bekannten Ueberjodsäure ist demnach:



Die bekannten Salze der Ueberjodsäure entsprechen den Formeln:

$JO_3.OR$,	$J_2O_3(OR)_8$,
$J_2O_5(OR)_4$,	$JO(OR)_5$,
$JO_2(OR)_4$,	$J_2O(OR)_{12}$.

R = einwerthiges Metall.

Die Perjodate können auf verschiedene Wiese dargestellt werden.

Lässt man Chlor auf ein Gemisch von Natriumjodat und Aetznatron einwirken, so findet folgende Reaction statt:

$$NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2NaCl.$$

Wird Baryumjodat erhitzt, so entsteht zuerst ein Perjodat:

$$5Ba(JO_3)_2 = Ba_5(J_2O_6)_2 + 4J_2 + 9O_2,$$

welches Rothgluth verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, während fast alle anderen Perjodate dabei unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt werden. Die meisten Perjodate sind wenig in Wasser löslich; ihre mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung giebt mit Silbernitrat einen dunkelbraunen Niederschlag von normalem Silberparaperjodat, Ag_5JO_6, das in Salpetersäure löslich ist und daraus beim Verdampfen sich in rothgelben Krystallen von Metaperjodat, $AgJO_4$, ausscheidet, welche durch Wasser in die freie Säure und das Diperjodat, $Ag_4J_2O_9$, zerlegt werden.

Schwefel.

S = 31,98. Volumgewicht des Dampfes = 15,99.

(197) Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, da er sich im freien Zustande in der Nähe ausgestorbener und noch thätiger Vulcane vorfindet. Von den Alchemisten wurde er als das Princip der Brennbarkeit betrachtet, weshalb in unbestimmter Weise alles Brennbare als Schwefeliges bezeichnet wurde, und man annahm, dass der Schwefel der Träger der Veränderlichkeit der Metalle durch das Feuer sei.

Viel reichlicher und verbreiteter als freier Schwefel kommen seine Verbindungen in der Natur vor, von denen verschiedene Schwefelmetalle oder Sulfide und schwefelsaure Salze oder Sulfate als Mineralien in grösseren Massen auftreten.

Die bekanntesten derselben sind:

Sulfide. Eisenkies, FeS_2, Kupferkies, $CuFeS_2$, Bleiglanz, PbS, Zinnober, HgS, Zinkblende, ZnS, Antimonglanz, Sb_2S_3, Auripigment, As_2S_3, und Realgar, As_2S_2.

Sulfate. Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, Anhydrit, $CaSO_4$, Schwerspath, $BaSO_4$, Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, und Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$.

Vulcanische Gase enthalten fast immer Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff; diese beiden Gase zersetzen sich, wenn sie mit einander in Berührung kommen, unter Ausscheiden von Schwefel:

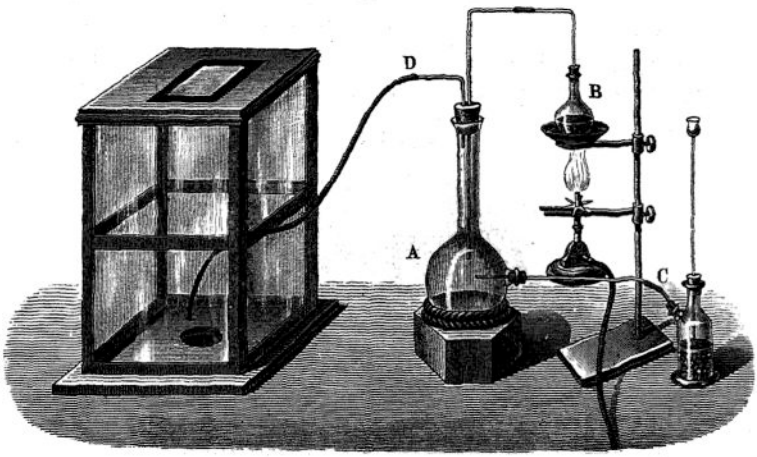
$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Um diese eigenthümliche Bildung eines festen Körpers beim Vermischen zweier Gase zu zeigen, benutzt man die Vorrichtung Fig. 118. In den Kolben *A* leitet man Schwefelwasserstoff, welcher in der Flasche *C*, und Schwefeldioxyd, das im Kölbchen *B* entwickelt wird. Die Wand des Kolbens überzieht sich sehr bald mit einer gelben Schwefelkruste.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass aller in der Natur vorkommende, gediegene Schwefel auf diese Weise entstanden ist.

Schwefelverbindungen sind auch im Pflanzenreiche und Thierreiche sehr verbreitet, und einige organische Körper, wie die flüchtigen Oele des Senfes, Knoblauchs und Stinkasants, sowie in der Galle vorkommende Säuren enthalten beträchtliche Mengen von Schwefel. In geringerer Menge, bis zu 4 Proc., kommt er in den Haaren, der Wolle und ähnlichen Gebilden vor, sowie in den Eiweissstoffen, welche die Hauptbestandtheile des Blutes, des Fleisches u. s. w. bilden und gegen 1 Proc. Schwefel enthalten.

Fig. 118.



(198) Fast aller im Handel vorkommende Schwefel stammt aus Italien, wo er in bedeutenden Mengen in der Romagna und anderen Theilen des Festlandes gewonnen wird. In noch grösseren Massen findet er sich in Sicilien, wo er in weit ausgedehnten Lagerstätten vorkommt, welche im Süden von der Gebirgskette della Madonie begrenzt sind und sich über das ganze Gebiet der Provinzen Caltanissetta, Girgenti und einen Theil von Catania erstrecken. Es werden dort über 250 Bergwerke betrieben, welche 1872 einen Ertrag von über 93000000 kg Schwefel lieferten.

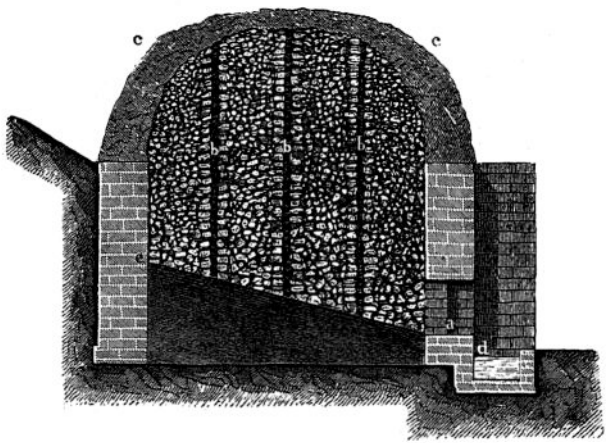
Die Schwefellager kommen in der Tertiärformation vor und liegen zwischen Gyps und derbem Kalkstein. Der Schwefel, welcher zum Theil in durchsichtigen Krystallen oder Jungfernschwefel, zum Theil in undurchsichtigen, krystallinischen Massen auftritt, ist verwachsen mit bituminösem Mergel und Gyps, und wird von dem Muttergestein durch einen einfachen Schmelzprocess getrennt.

Die Thongefässe mit Vorlage, wie sie in allen Lehrbüchern abgebildet sind, hat man in Sicilien nie gekannt. In der Romagna benutzt man gusseiserne, mit einer Vorlage versehene Apparate, während man früher in Sicilien den Schwefel einfach dadurch gewann, dass man

in runden, flachen Gruben von 2,5 m Durchmesser und 0,4 m Tiefe die Schwefelerze in einem Haufen aufschichtete und denselben Abends anzündete. Am Morgen hatte sich am äussersten Rande der Vertiefung flüssiger Schwefel angesammelt, welcher ausgeschöpft wurde, und man fuhr damit bis zum Abend fort, bis der Haufen ausgebrannt war.

Diese rohe Methode, bei der nur ein Drittel des im Erze enthaltenen Schwefels gewonnen wurde, hat man durch ein verbessertes, aber auch noch sehr primitives Verfahren ersetzt. Die Gruben werden viel grösser gemacht, und haben einen Durchmesser von 10 m und eine Tiefe von 2,5 m. Wo möglich legt man sie an einem Abhang an, damit man leicht den tiefsten Theil der Grube mit einem nach aussen führenden Canal verbinden kann. Die Grube wird mit Gypssteinen ausgemauert und das Mauerwerk mit einer glatten

Fig. 119.



Decke von Gyps überzogen. Diese Calceroni werden dann mit dem Schwefelerz gefüllt und mit demselben ein abgestumpfter Kegel darauf gebaut, in welchem man mit Hülfe grösserer Erzstufen Luftcanäle herstellt. Das Ganze wird mit feinerem Erzpulver überschichtet, dieses wiederum mit ausgebranntem Erz bedeckt und dann der Schwefel in den Zugcanälen angezündet (Fig. 119). Der durch die Hitze geschmolzene Schwefel läuft in dem nach aussen führenden Canal ab und wird da ausgeschöpft und in Formen gegossen. Ein solcher Schmelzprocess nimmt einige Wochen in Anspruch und man gewinnt aus den reichsten Erzen, welche 30 bis 40 Proc. enthalten, nur 20 bis 25 Proc., während die gewöhnlichen Erze, in welchen 20 bis 25 Proc. vorkommen, nur 10 bis 15 Proc. Schwefel liefern, da der übrige Theil zur Gewinnung der erforderlichen Hitze verbrennt. Man hat versucht, dieses rohe Verfahren zu verbessern, doch ohne Erfolg, haupt-

sächlich aus dem Grunde, dass in Sicilien der Rohschwefel das billigste Brennmaterial ist.

(199) Der rohe sicilianische Schwefel enthält gegen 3 Proc. erdige Beimengungen, welche durch Destillation entfernt werden. Der Schwefel wird in einem eisernen Topfe, Fig. 120, geschmolzen und läuft von da in die Retorte *G*, wo er zum Sieden erhitzt wird. Der Dampf wird in in eine grosse Kammer (*A*) geleitet, welche einen Inhalt von etwa 200 cbm hat, in der sich der Schwefeldampf im Anfange als freies, krystallinisches Pulver, Schwefelblumen genannt, niederschlägt, ähnlich wie Wasserdampf als Schnee niederfällt, wenn

Fig. 120.

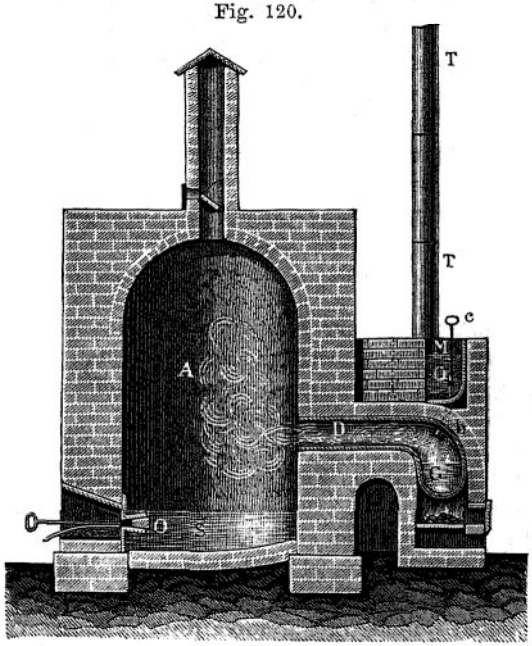


Fig. 121.

er plötzlich unter 0° erkaltet wird. Nach und nach aber erwärmt sich die Kammer über den Schmelzpunkt des Schwefels, dann sammelt dieser sich als Flüssigkeit an und kann durch eine Oeffnung abgelassen werden. Man giesst ihn in schwach conische, hölzerne Formen, Fig. 121, und erhält so den Stangenschwefel. Manchmal lässt man ihn auch in der Kammer erkalten und bringt die sich bildende krystallinische Masse als raffinirten Blockschwefel in den Handel.

(200) In Deutschland, Frankreich und Schweden wird ebenfalls Schwefel durch Destillation von Schwefelkies, FeS_2, gewonnen. Diese Methode, welche schon von Agricola in seiner Schrift „de re metallica“ beschrieben wird, beruht auf folgender Zersetzung der Kiese:

$$3\,FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2.$$

Der Vorgang ist folglich genau analog dem, welcher bei der Darstellung des Sauerstoffes aus Braunstein stattfindet.

Die Zersetzung der Kiese kann in Retorten vorgenommen werden; gewöhnlich aber benutzt man einen den Kalköfen ähnlichen Ofen, welcher an der Seite ein Loch hat, an dem ein hölzernes Auffangegefäss befestigt wird. Nachdem auf dem Herde etwas Brennmaterial angezündet worden ist, füllt man den Ofen allmälig mit Kiesen an, deren Schwefel zum Theil verbrennt, während der übrige Theil sich verflüchtigt. Die ausgebrannten Kiese werden von Zeit zu Zeit unten entfernt und neue aufgeschüttet, und so geht die Operation ununterbrochen vor sich. Man gewinnt auf diese Weise gegen die Hälfte des in den Kiesen enthaltenen Schwefels, da sich Eisenoxyd bildet, während bei der Destillation aus Retorten nur ein Drittel entweicht.

Kleinere Mengen von Schwefel gewinnt man als Nebenproduct bei der Darstellung des Leuchtgases. Das rohe Gas enthält immer Schwefelwasserstoff, der dadurch entfernt wird, dass man es über Eisenoxyd leitet, wobei Eisensulfid entsteht. Wird dieses dann im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, so oxydirt es sich und Schwefel wird abgeschieden:

$$2\,FeS + 3\,O = Fe_2O_3 + 2\,S.$$

Die Masse kann dann wieder zur Reinigung des Gases dienen und indem man diese abwechselnde Schwefelung und Oxydation wiederholt, wird ein Product erhalten, das gegen 50 Proc. Schwefel enthält, welchen man durch Destillation daraus abscheidet.

Ferner erhält man Schwefel aus den Abfällen der Sodafabrikation, welche, neben Kalk und kohlensaurem Kalk, etwas Natriumsulfid und hauptsächlich Calciumsulfid enthalten. Der darin enthaltene Schwefel ging früher vollständig verloren, jetzt aber hat man ein Verfahren entdeckt, durch welches man den Schwefel wieder gewinnen kann. Die Rückstände werden durch Aussetzen an die Luft theilweise oxydirt, wobei sich Calciumthiosulfat (unterschwefligsaurer Kalk) bildet. Versetzt man das Gemenge, welches noch Calciumsulfid enthalten muss, mit Salzsäure, welche ebenfalls ein Nebenproduct der Sodafabrikation ist, so scheidet sich Schwefel aus:

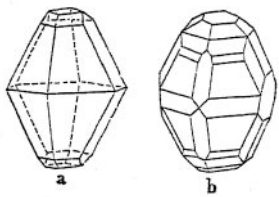
$$2\,CaS + CaS_2O_3 + 6\,HCl = 4\,S + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O.$$

(201) Der Schwefel kann in verschiedenen allotropen Zuständen auftreten. In der Natur kommt er in durchsichtigen, gelben Octaëdern vor, welche dem rhombischen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}8106:1:1{,}898$ zeigen.

Ausser den Hauptflächen treten gewöhnlich noch verschiedene Nebenflächen auf, so dass man gegen 30 verschiedene Krystallvarietäten kennt. Fig. 122 *a* stellt eine der einfacheren und *b* eine mehr verwickelte dar.

Rhombische Schwefelkrystalle bilden sich auch manchmal in den Sublimationskammern. Der rhombische Schwefel hat bei 0° das specifische Gewicht 2,05, er ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Benzol, Steinöl und Terpentinöl, und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Aus diesen Lösungen scheidet er sich wieder in rhombischen Krystallen ab; die schönsten bilden sich aus Schwefelkohlenstoff, welcher ein Drittel seines Gewichtes Schwefel auflöst und ihn beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in durchsichtigen Pyramiden ausscheidet.

Fig. 122.



Der Schwefel schmilzt bei 114,5° (Brodie) und bildet eine klare, gelbe Flüssigkeit, welcher bei dieser Temperatur das specifische Gewicht 1,803 hat, und, wenn schnell erkaltet, auch wieder bei derselben Temperatur erstarrt. Gewöhnlich aber erkaltet die Flüssigkeit unter dem Schmelzpunkte und erstarrt dann bei ungefähr 111° (Quincke). Je nach den Bedingungen, unter welchen er erkaltet, scheidet er sich entweder wieder in rhombischen oder in monoklinen Krystallen ab. In rhombischen Krystallen erhält man ihn, wenn man ungefähr 200 g, welche aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurden, in einen Kolben bringt, dessen langen Hals man verschiedene Male hin und her biegt, um das Hineinfallen von Staub zu verhindern. Der Kolben wird in einem Oelbade auf 120° erhitzt und dann, sowie der Schwefel vollständig geschmolzen ist, in Wasser von 95° getaucht. Sobald sich eine hinlängliche Menge von Krystallen abgeschieden hat, wird der Kolben umgedreht, um den noch flüssigen Theil in den Hals fliessen zu lassen.

Wird geschmolzener Schwefel an der Luft rasch erkaltet, bis sich eine dicke Decke gebildet hat, welche man durchstösst und den flüssigen Theil ausgiesst, so findet man die Wände des Gefässes mit langen, braunen, biegsamen Krystallen bekleidet. Dieselben sind monoklinisch mit dem Axenverhältniss: 1,004 : 1 : 1,004 [1]). Fig. 123.

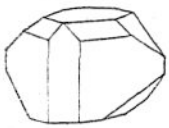
Wenn aber grössere Massen geschmolzenen Schwefels langsam abgekühlt werden, so scheiden sich oft rhombische, den natürlich vorkommenden ganz gleiche Krystalle aus. Silvestri fand solche von 5 bis 6 cm Länge in einer Masse, welche aus einer vorher in Brand gerathenen Grube ausgeräumt wurde [2]).

Erhitzt man einen klaren, rhombischen Krystall einige Zeit lang bis beinahe zum Schmelzpunkte, so wird er undurchsichtig, indem er sich in ein Haufwerk kleiner, monokliner Krystalle verwandelt, während, wenn man monoklinen Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 24, 264. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 82.

aufbewahrt, derselbe undurchsichtig und spröde wird und nun eine Masse kleiner, rhombischer Krystalle bildet. Diese Umwandlung geht schneller vor sich, wenn man die Krystalle schüttelt oder kratzt, oder sie der Sonne aussetzt. Dabei werden für je 31,98 Gewichtstheile 72,64 Wärmeeinheiten frei [1]). Wird eine heisse Lösung von Schwefel in Alkohol, Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff rasch erkaltet, so scheiden sich zuerst einige monokline und dann die rhombischen Krystalle ab.

Fig. 123.



Der monokline Schwefel hat das specifische Gewicht 1,96, schmilzt erst bei 120° und ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, aus welchem er in der Kälte sich in rhombischen Krystallen ausscheidet.

(202) Die Schwefelmilch (*lac sulphuris*), welche Geber schon erwähnt, und die als Arzneimittel dient, ist Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande. Sie bildet ein weisses Pulver, welches man erhält, indem man zwei Theile Schwefelblumen mit 13 Theilen Wasser und einem Theile Kalk, der mit drei Theilen Wasser gelöscht ist, kocht, bis der Schwefel gelöst ist. Die so erhaltene rothbraune Lösung enthält Calciumpentasulfid, welches durch Salzsäure unter Entweichung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Schwefelmilch zersetzt wird:

$$CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + SH_2 + 4S.$$

Wenn geschmolzener Schwefel erhitzt wird, so färbt sich die braungelbe Flüssigkeit immer dunkler und wird dickflüssiger, zwischen 200° und 250° erscheint sie dunkelrothbraun und ist so zähflüssig, dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne dass die Flüssigkeit ausfliesst. Wenn man noch höher erhitzt, wird sie wieder dünnflüssiger aber nicht heller, und lässt man sie nun erkalten, so geht sie alle obigen Zustände wieder durch.

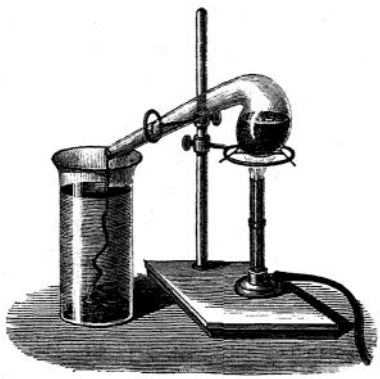
Wenn der zähflüssige Schwefel rasch abgekühlt oder die durch stärkeres Erhitzen erhaltene dünnere Flüssigkeit in einem möglichst dünnen Strome in kaltes Wasser gegossen wird, so erstarrt der Schwefel zu einer braunen, durchscheinenden, amorphen und elastischen Masse, welche sich zu Fäden ausziehen lässt. Um diese Modification darzustellen, benutzt man den Apparat Fig. 124. Der Schwefel wird in der Retorte zum Sieden erhitzt; der Dampf verdichtet sich wieder im Halse zu flüssigem Schwefel, welcher im dünnen Strahle in kaltes Wasser fliesst. Beim Aufbewahren erhärtet der weiche Schwefel allmälig wieder und wird spröde. Wird er dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich ein Theil auf, und ein anderer bleibt als hellbraunes Pulver zurück. Die Schwefelblumen enthalten, neben in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel, eine hellgelbe, unlös-

[1]) Mitscherlich, Ber. Berl. Akad. 1852, S. 636.

liche Modification, und wird eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt, so scheidet sich ebenfalls unlöslicher Schwefel in Pulverform aus.

Debus[1]) will eine weitere Modification des Schwefels, δ-Schwefel, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige, schweflige Säure erhalten haben; man leitet so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Säure vollständig zersetzt ist. Der δ-Schwefel scheidet sich hierbei als eine colloïdale, zähe, gelb gefärbte, halbflüssige Masse aus, welche in Wasser theilweise löslich ist und in ihrem Verhalten mit der löslichen Modification der Kieselsäure übereinstimmt.

Fig. 124.



Der Schwefel siedet nach Regnault[2]) bei dem Normaldrucke bei 448,4° und bei einem Drucke von 779,89 mm bei 450° und bildet einen rothbraunen Dampf, dessen specifisches Gewicht nach Dumas bei 524° gleich 6,62 ist, während es, wie Deville und Troost fanden, zwischen 860° und 1040° constant wird und nur 2,23 ist[3]). Hieraus folgt, dass über 860° die Molekel aus zwei Atomen besteht, wie die der meisten einfachen Gase; denn aus der letzteren Zahl berechnet sich das Volumgewicht zu 32,11, während bei einer nicht sehr weit vom Siedepunkte abliegenden Temperatur die Gasmolekel aus sechs Atomen bestehen, welche bei Erhöhung der Temperatur in die einfacheren zerfallen.

(203) Die Flamme des in der Luft oder Sauerstoff brennenden Schwefels giebt ein ununterbrochenes Spectrum; bringt man aber etwas Schwefeldampf in eine Wasserstoffflamme, se entsteht in derselben ein blauer Kegel, dessen Spectrum aus hellen Streifen besteht. Bringt man eine Wasserstoffflamme mit einem kalten Körper in Berührung, so nimmt sie ebenfalls eine blaue Färbung an und giebt dann das Spectrum des Schwefels. Dieses kommt, wie Barrett fand, daher, dass aller Staub stets Schwefelverbindungen enthält[4]).

Der Schwefeldampf giebt bei niedriger Temperatur, so lange seine Molekel aus sechs Atomen besteht, ein ununterbrochenes Spectrum. Ueber 1040°, oder wenn nur zweiatomige Molekel vorhanden sind, erscheint ein aus cannelirten Streifen bestehendes Spectrum, und bei der Temperatur des elektrischen Funkens beobachtet man ein Linien-

---

[1]) Chem. News **57**, 87. — [2]) Relations des experiences etc. — [3]) Compt. rend. **56**, 891. — [4]) Phil. Mag. [4] **30**, 321.

spectrum, indem ohne Zweifel sich jetzt die Molekel in einzelne Atome gespalten haben, aber nicht alle, da zugleich die Streifen schwach sichtbar sind[1]).

Die einfachste Weise, um Schwefel in einem Körper nachzuweisen, ist, denselben mit kohlensaurem Natrium gemischt auf Holzkohle zu schmelzen. Es entsteht dann Natriumsulfid, welches man daran erkennt, dass man die geschmolzene Masse auf eine blanke Silbermünze legt und mit Wasser anfeuchtet. Die kleinste Menge von Schwefel giebt sich dann durch Bildung eines braunen Fleckens von Silbersulfid zu erkennen.

Um Schwefel quantitativ in einer Verbindung zu bestimmen, wird er in Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat übergeführt. Ist der Körper ein Sulfid, wie z. B. Schwefelkies, so wird er in fein gepulvertem Zustande, mit kohlensaurem Natrium und Salpeter gemischt, geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Baryumchlorid versetzt, wodurch unlösliches Baryumsulfat entsteht, welches nach dem Waschen und Trocknen geglüht und gewogen wird.

Das Atomgewicht des Schwefels ist von Berzelius, Dumas, Stas und anderen Chemikern mit sehr nahe übereinstimmenden Resultaten ermittelt worden. Stas fand im Mittel von fünf Versuchen, dass 100 Theile Silber beim Erhitzen in Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff 114,852 Theile Silbersulfid, Ag_2S, geben, und im Mittel von sechs Versuchen, dass 100 Theile Silbersulfat, Ag_2SO_4, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome 69,203 Silber zurücklassen. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Schwefels zu 31,98, wenn $0 = 15{,}96$ und $Ag = 107{,}67$.

Schwefel und Wasserstoff.

Diese Elemente bilden zwei, wenn nicht mehr Verbindungen.

Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid, H_2S.

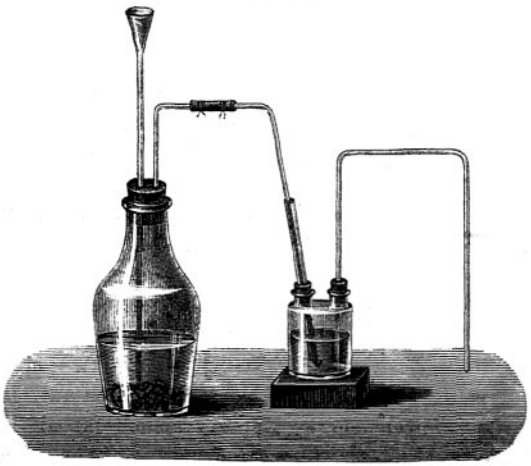
Volumgewicht = 16,99.

(204) Obgleich schon Geber die Darstellung der Schwefelmilch (s. S. 346) beschreibt, so findet man doch weder bei ihm, noch den späteren Alchemisten eine Erwähnung, dass dabei ein übler Geruch auftrete. Erst im 16. und 17. Jahrhundert findet sich unter dem allgemeinen Ausdruck schweflige Dämpfe auch der Schwefelwasserstoff einbegriffen; genauer untersucht wurde dieses Gas von Scheele, der schon beobachtete, dass es sich auch durch Erhitzen von Schwefel in brennbarer Luft bilde, und daher annahm, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Wärme.

[1]) Salet, Comp. rend. 73, 59.

Schwefelwasserstoff entsteht, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel leitet oder wenn man Schwefel in Wasserstoff verbrennt. Er bildet sich ebenfalls bei der Fäulniss gewisser organischer schwefelhaltiger Körper, wie Eiweiss, und ist daher in faulen Eiern enthalten, denen er den üblen Geruch mittheilt. Schwefelwasserstoff kommt, wie schon erwähnt, in vulcanischen Gasen vor und in Auflösung findet er sich in den sogenannten Schwefelquellen, welche ihm ihre Heilkraft verdanken.

Fig. 125.



Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffes benutzt man die Einwirkung verdünnter Säure auf gewisse Metallsulfide; gewöhnlich nimmt man Einfach-Schwefeleisen (Ferrosulfid), welches man durch Zusammenschmelzen von Eisenfeile mit Schwefel erhält. Dasselbe löst sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4,$$
$$FeS + 2\,HCl = H_2S + FeCl_2.$$

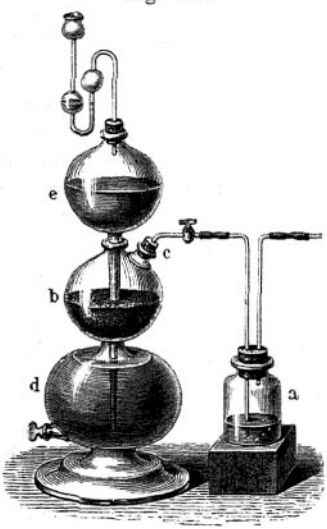
Um Schwefelwasserstoff darzustellen, gebraucht man den Apparat Fig. 125 oder, wenn man eine länger anhaltende Entwickelung wünscht, den Kipp'schen Apparat Fig. 126. Die zwei Glaskugeln *a* und *b* sind durch einen engen Hals mit einander verbunden und in den Tubulus der oberen passt luftdicht die lange Röhre der dritten Kugel. Giesst man nun die Säure in letztere ein, so füllt sie zuerst die unterste Kugel und dringt dann in die mittlere ein, welche das Schwefeleisen enthält. Wünscht man den Gasstrom zu unterbrechen, so dreht man den Hahn ab; durch den Gasdruck wird dann die Säure aus *b* wieder entfernt und zum Theil in die obere Kugel zurückgetrieben.

Das so erhaltene Gas enthält fast immer freien Wasserstoff, da das künstlich dargestellte Schwefeleisen gewöhnlich etwas freies Eisen einschliesst. Um reinen Schwefelwasserstoff darzustellen, benutzt man daher das natürlich vorkommende Antimonsulfid oder Grauspiessglanz, das man als grobes Pulver mit Salzsäure erwärmt:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3.$$

Schwefelwasserstoff entsteht auch durch Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes Antimonsulfid oder andere Sulfide.

Fig. 126.



Wenn man gleiche Theile von Schwefel und Paraffin (ein Gemisch fester Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}) erhitzt, so entwickelt sich ebenfalls ein continuirlicher Strom von Schwefelwasserstoff, welchen man je nach dem Grade des Erhitzens beliebig reguliren kann[1]). Der hierbei stattfindende Vorgang ist nicht näher ermittelt.

(205) Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches den bekannten, unangenehmen Geruch der faulen Eier besitzt und süsslich schmeckt. Man fängt es über heissem Wasser auf, in welchem es weniger löslich ist als in kaltem; über Quecksilber kann man es nicht auffangen, da es sich damit, wie auch fast mit allen anderen Metallen, zersetzt, und dieses ist der Grund, dass Silber sich an der Luft schwärzt, da dieselbe häufig kleine Mengen von Schwefelwasserstoff enthält. Ebenso schwärzen sich silberne Eierlöffel, da schon beim Erhitzen des Eiweisses eine Spur von Schwefelwasserstoff frei wird. Man vergoldet dieselben deshalb, weil Gold von dem Gase nicht geschwärzt wird.

In der Luft verbrennt das Gas zu Wasser und Schwefeldioxyd; zündet man aber das in einem Cylinder enthaltene Gas an, so tritt, wegen Mangel an Luft, eine unvollständige Verbrennung ein, und Schwefel scheidet sich als weisser Niederschlag an den Wänden ab.

Schwefelwasserstoff ist ein heftiges Gift und verursacht, selbst wenn es mit viel Luft verdünnt eingeathmet wird, Bewusstlosigkeit und Erstickung. Thénard fand, dass Luft, welche $^1/_{800}$ ihres Volums enthielt, einen Hund tödtete, und kleinere Thiere, namentlich Vögel, sind noch empfindlicher. Das beste Gegengift ist die Einathmung von verdünntem Chlor, welches erzeugt wird, indem man ein Tuch mit verdünnter Essigsäure befeuchtet und einige Körnchen Chlorkalk darauf streut.

Ein Raumtheil Wasser löst bei 0^0 4,37 und bei 15^0 3,23 Raumtheile des Gases, dessen Löslichkeit zwischen 0^0 und $43{,}3^0$ durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$c = 4{,}3706 - 0{,}83687\,t + 0{,}0005213\,t^2.$$

[1]) Galletly, Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 234.

Die Lösung röthet blaues Lackmuspapier, weshalb man sie früher auch Schwefelwasserstoffsäure nannte. Sie riecht und schmeckt wie das Gas und trübt sich bei Luftzutritt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser.

Unter dem Drucke von ungefähr 17 Atmosphären verdichtet sich das Gas zu einer beweglichen Flüssigkeit, welche bei $-61{,}8^0$ siedet und bei -85^0 zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Der flüssige Schwefelwasserstoff wurde zuerst 1823 von Faraday erhalten; er benutzte dazu den schon beschriebenen einfachen Apparat, in welchen er etwas Schwefelsäure brachte, sie durch ein Stück Platinblech absperrte und darauf einige Stückchen Schwefeleisen legte. Dann wurde zugeschmolzen und durch Schütteln der Inhalt gemischt; das sich entwickelnde Gas verdichtete sich dann durch seinen eigenen Druck. Bei diesem Versuche ist natürlich dieselbe Vorsicht zu beobachten, wie bei der Condensation anderer Gase, aber namentlich ist darauf zu sehen, dass das Eisensulfid frei von metallischem Eisen ist, da sonst durch den Druck des Wasserstoffes die Apparate bersten können.

Flüssiger Schwefelwasserstoff lässt sich auch leicht darstellen, indem man in einer solchen Röhre etwas Wasserstoffpersulfid einschmilzt, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich allmälig in Schwefel und das Gas zerlegt. Um das Gas durch Kälte bei gewöhnlichem Luftdruck zu verdichten, leitet man es in eine Röhre, welche durch ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure auf -70^0 abgekühlt ist.

Schwefelwasserstoff wird durch Hitze zersetzt, und diese Zersetzung fängt schon bei 400^0 an[1]). Hierdurch hat man ein Mittel, seine Zusammensetzung zu bestimmen, indem man eine Platinspirale in einem bestimmten abgesperrten Volum des Gases durch den galvanischen Strom rothglühend macht, wobei sich Schwefel abscheidet und freier Wasserstoff bildet, dessen Volum dem des ursprünglichen Gases genau gleich ist. Dasselbe findet man, wenn man Zinn in dem Gase erhitzt, wobei sich Schwefelzinn bildet. Da nun nach Gay-Lussac das Gas das specifische Gewicht 1,191 hat, so ist sein Moleculargewicht 34,4 oder aus den analytischen Daten corrigirt 33,98, in welchem zwei Gewichtstheile Wasserstoff und folglich 31,98 Schwefel enthalten sind.

(206) Schwefelwasserstoff wird in Gasform und in Lösung im Laboratorium sehr vielfach zur qualitativen und quantitativen Analyse benutzt, da man vermittelst desselben die Metalle in verschiedene Gruppen trennen kann.

Die erste Gruppe enthält Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff als Sulfide in Gegenwart freier Salzsäure oder Schwefelsäure niedergeschlagen werden. Leitet man das Gas in eine Lösung von Kupfervitriol, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid:

$$CuSO_4 + SH_2 = CuS + H_2SO_4.$$

[1]) Myers, Ann. Chem. Pharm. 159, 124.

Behandelt man in gleicher Weise eine Lösung von Antimonchlorid, so schlägt sich orangerothes Antimonsulfid nieder:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,HCl.$$

Schwefelkupfer ist in Schwefelalkalien [Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$] unlöslich, während Schwefelantimon, unter Bildung von Sulfosalzen (siehe weiter unten), sich auflöst. Zu der ersten Gruppe gehören ausserdem:

Blei: Bildung von schwarzem Schwefelblei
Silber: Bildung von schwarzem Schwefelsilber
Quecksilber: Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber
Wismuth: Bildung von schwarzbraunem Schwefelwismuth
Cadmium: Bildung von gelbem Schwefelcadmium

} Schwefelmetalle sind unlöslich in Schwefelalkalien.

Arsen: Bildung von gelbem Schwefelarsen
Zinn: Bildung von gelbem oder schwarzbraunem Schwefelzinn (SnS_2 oder SnS)
Gold: Bildung von schwarzbraunem Schwefelgold
Platin: Bildung von schwarzbraunem Schwefelplatin

} Schwefelmetalle sind löslich in Schwefelalkalien.

Zu der zweiten Gruppe gehören Metalle, deren Salze nicht von Schwefelwasserstoff zersetzt werden, da ihre Sulfide durch freie Säuren aufgelöst werden, wie Eisensulfid. Setzt man aber ein Alkali hinzu, so bildet sich ein unlösliches Sulfid; Eisenvitriol liefert einen schwarzen Niederschlag, während Zinkvitriol einen weissen giebt:

$$FeSO_4 + H_2S + 2\,NaHO = FeS + Na_2SO_4 + 2\,H_2O,$$
$$ZnSO_4 + H_2S + 2\,NaHO = ZnS + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Die zweite Gruppe umfasst noch folgende Metalle:

Mangan: Bildung von fleischfarbenem oder grünem (wasserfreiem) Schwefelmangan,
Kobalt: Bildung von schwarzem Schwefelkobalt,
Nickel: Bildung von braunschwarzem Schwefelnickel,
Thallium: Bildung von schwarzem Schwefelthallium,
Uran: Bildung von schwarzem Uranoxysulfid, $(UrO)_2S$,
Aluminium: Bildung von weissem Aluminiumhydroxyd,
Chrom: Bildung von grünlichem Chromhydroxyd.

Die dritte Classe endlich enthält Metalle, welche von Schwefelwasserstoff weder in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung verändert werden, da ihre Sulfide in Wasser löslich sind oder durch dasselbe zersetzt werden:

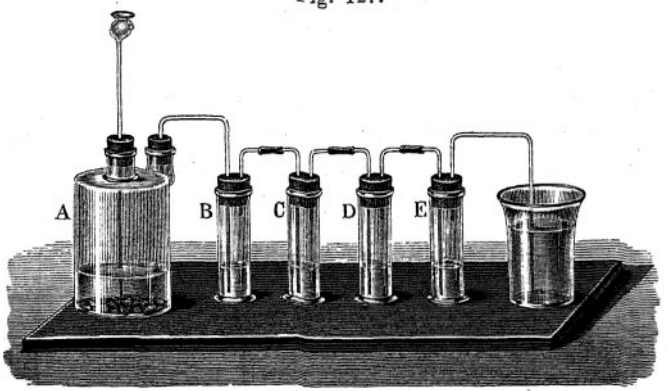
Hierzu gehören:

Kalium,	Rubidium,	Strontium,
Natrium,	Cäsium,	Calcium,
Lithium,	Baryum,	Magnesium.

Da viele der oben bezeichneten Sulfide charakteristische Farben haben, so können sie durch diese Reactionen erkannt werden.

Die verschiedene Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Metallsalze lässt sich als Vorlesungsversuch schön zeigen, wenn man das Gas durch eine Reihe von Fläschchen, Fig. 127, leitet, welche Salzlösungen enthalten. In *B* kann man *Kupfervitriol* bringen, in *C* Antimonchlorid, in *D* eine angesäuerte und in *E* eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Zinkvitriol und beobachtet dann die oben beschriebenen Reactionen.

Fig. 127.



Alle oxydirenden Körper und selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzen das Gas, das man daher nicht mit Schwefelsäure trocknen kann:

$$H_2S + H_2SO_4 = S + 2H_2O + SO_2.$$

Füllt man einen Cylinder mit Chlor und stülpt ihn über einen mit Schwefelwasserstoff gefüllten, so scheidet sich Schwefel aus und es bildet sich Salzsäure. Tropft man rauchende Salpetersäure in einen *mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Kolben, so wird es mit* explosiver Heftigkeit zersetzt. Wie schon erwähnt, wird es auch durch Schwefeldioxyd zerlegt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser.

(207) Die Constitutionsformel des Schwefelwasserstoffes ist S—H—S. Beide Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar, so dass der Schwefelwasserstoff als eine zweibasische Säure (Sulfosäure) anzusehen ist. Tritt an die Stelle eines Wasserstoffatomes ein einwerthiges Metall ein, so entsteht ein saures Salz, sogenanntes Sulfhydrat: H—S—H + K = KHS oder $\overset{K}{H}\!>\!S$, Kaliumsulfhydrat, analog dem Kaliumhydroxyd $\overset{K}{O}\!>\!H$.

Das Kaliumsulfhydrat entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalilauge bis zur vollständigen Sättigung:

$$KOH + H_2S = KHS + H_2O.$$

Durch Ersatz beider Wasserstoffatome im Schwefelwasserstoff bildet sich ein neutrales Salz, Sulfid oder auch Sulfuret genannt. Das Kaliumsulfid bildet sich leicht aus dem Hydrosulfid durch Umsetzung mit Kalilauge:

$$KHS + KOH = K_2S + H_2O$$

oder

$$\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\!\!>\!S + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\!\!>\!S + H_2O.$$

K_2S ist demnach analog dem Kaliumoxyd $\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\!\!>\!O$.

Das Kaliumhydrosulfid, wie das Kaliummonosulfid sind starke Sulfobasen, dieselben vereinigen sich mit Sulfosäuren zu Sulfosalzen:

$$As_2S_3 + 3H_2S = 2H_3AsS_3 = As\begin{matrix} SH \\ SH \\ SH \end{matrix} = \text{Sulfoarsenige Säure}$$

$$As_2S_5 + 3H_2S = 2H_3AsS_4 = AsS\begin{matrix} SH \\ SH \\ SH \end{matrix} = \text{Sulfoarsensäure}$$

} nur in Salzen bekannt.

$$3NaSH + H_3AsS_4 = \underbrace{Na_3AsS_4}_{\text{Natriumsulfarseniat}} + 3H_2S.$$

Das Natriumsulfarseniat leitet sich aus der Sulfoarsensäure durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Natrium ab:

$$AsS\begin{matrix} SNa \\ SNa \\ SNa \end{matrix}$$

$$3NaSH + H_3AsS_3 = \underbrace{Na_3AsS_3}_{\text{Natriumsulfarsenit}} + 3H_2S,$$

$$\underbrace{3NH_4SH}_{\text{Ammoniumhydrosulfid}} + H_3AsS_3 = \underbrace{(NH_4)_3AsS_3}_{\text{Ammoniumsulfarsenit}} + 3H_3S.$$

Analog der Arsenverbindung entsteht auch eine Antimonverbindung:

$$SbS\begin{matrix} SNa \\ SNa, \\ SNa \end{matrix}$$

welche mit 9 Molecülen Wasser krystallisirt und unter dem Namen Schlippe'sches Salz bekannt ist.

Derartige Sulfosalze bilden sich demnach beim Behandeln von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn mit Schwefelalkalien, und beruht hierauf eine Scheidung dieser Schwefelmetalle von den oben erwähnten Schwefelmetallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelalkalien unlöslich sind.

Die erwähnten Sulfosalze werden durch verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure zersetzt, unter Ausscheidung der Schwefelmetalle:

$$2\,K_3AsS_3 + 6\,HCl = \overbrace{As_2S_3}^{\text{Arsentrisulfid}} + 6\,KCl + 3\,H_2S,$$

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = \overbrace{As_2S_5}^{\text{Arsenpentasulfid}} + 6\,NaCl + 3\,H_2S,$$

$$2\,(NH_4)_3AsS_3 + 6\,HCl = As_2S_3 + 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S,$$

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2\,HCl = \overbrace{SnS_2}^{\text{Zinndisulfid}} + 2\,NH_4Cl + H_2S.$$

(208) Nach Thomson ist die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes = 4740 cal. und die Bildungswärme in wässeriger Lösung = 9300 cal. Dies erklärt, warum Schwefelwasserstoff nur schwer durch Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff entsteht und durch Erwärmen leicht zerfällt.

Berthelot[1]) bestimmte die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffes mit Basen; es wurden hierzu die zur Bildung neutraler Sulfosalze erforderlichen Mengen zusammengebracht:

$2\,NaOH + H_2S$	=	7700 cal.
$2\,NH_3 + H_2S$	=	6200 „
$Ba(OH)_2 + H_2S$	=	7800 „
$Mn(OH)_2 + H_2S$	=	10200 „
$Zn(OH)_2 + H_2S$	=	19200 „
$Fe(OH)_2 + H_2S$	=	14600 „
$Cu(OH)_2 + H_2S$	=	31600 „
$Pb(OH)_2 + H_2S$	=	26600 „
$Ag_2O + H_2S$	=	55800 „

(209) Die Erkennung des Schwefelwasserstoffes ist nicht schwierig, da das Gas, selbst bei kleinen Mengen, sich durch seinen charakteristischen Geruch verräth. Liegen Lösungen von Schwefelwasserstoff und von Schwefelverbindungen vor, so bildet das Nitroprussidnatrium ein treffliches Reagens zur Nachweisung, welches eine schön violette Färbung hervorbringt. Diese Reaction tritt indess nur ein, wenn die Flüssigkeit freies Alkalihydroxyd enthält, weshalb man vorher Kali- oder Natronlauge in geringem Ueberschuss hinzufügt.

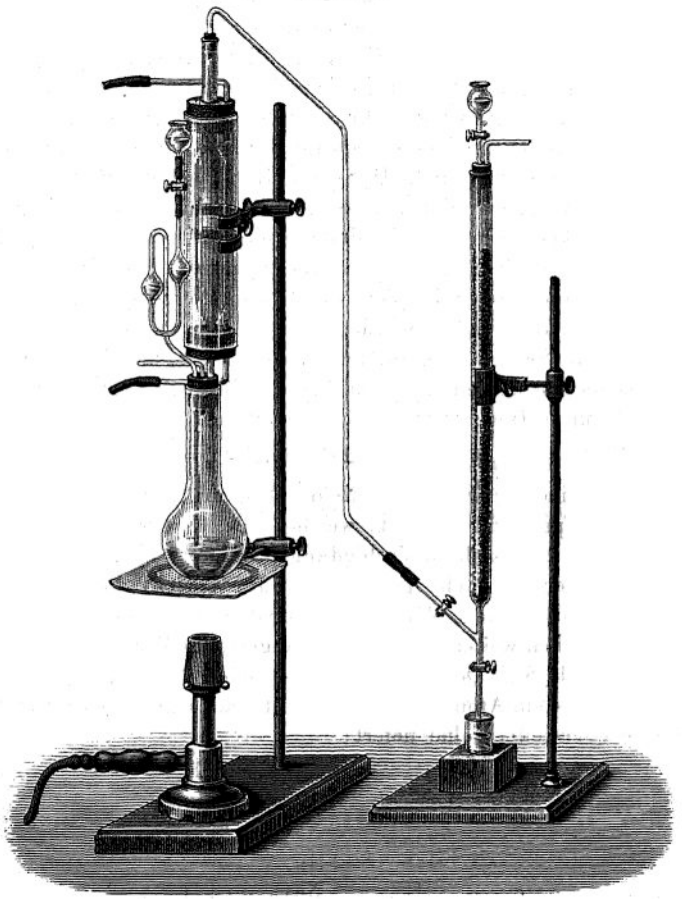
[1]) Compt. rend. 78, 1175, 1247.

Vielfach wird das Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen Metalllösungen benutzt, um dasselbe, auch mit anderen Gasen gemengt, nachzuweisen. So wird Filtrirpapier, welches mit alkalischer Bleilösung oder mit Kobalt- oder Nickellösung befeuchtet wurde, geschwärzt. Da der grössere Theil der in Wasser unlöslichen Sulfide durch Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden, so kann dieses Verhalten zur Nachweisung des Gases bezw. Erkennung des Schwefels dienen. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffes geschieht in einfacher Weise durch Oxydation desselben zu Schwefelsäure und Ueberführung der letzteren in Baryumsulfat, dessen Gewicht bestimmt wird. Die Oxydation des Gases lässt sich durch eine Lösung von Brom in Salzsäure oder in Bromkalium oder besser durch Wasserstoffsuperoxyd bewirken (Classen). In letzterem Falle versetzt man das Wasserstoffsuperoxyd mit einem Drittel Volumen Ammoniak, leitet das Schwefelwasserstoffgas ein und erhitzt alsdann zum Kochen. Aus der kochenden Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Handelt es sich um die Analyse eines Sulfides, welches sich mit Salzsäure oder Schwefelsäure vollständig unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt (z. B. Zinksulfid, Antimonsulfid, Eisensulfid etc.), so benutzt man zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes den von Classen angegebenen, Fig. 128 abgebildeten Apparat.

Das Kölbchen, welches die zu zersetzende Substanz enthält, ist mit dreifach durchbohrtem Stopfen verschlossen. In die eine Durchbohrung ist das Abzugsrohr für Schwefelwasserstoff, in die zweite ein Trichterrohr und in die dritte ein rechtwinkelig gebogenes Rohr eingelassen, welches letztere zum Einleiten von Kohlendioxydgas dienen soll. Das Abzugsrohr ist mit einem Kühler von besonderer Construction umgeben und steht in Verbindung mit einem bürettenartig geformten Glasrohre, welches mit Glasperlen gefüllt ist und in welchem das eintretende Schwefelwasserstoffgas durch herabtropfendes Wasserstoffsuperoxyd (dasselbe wird in den aufsitzenden Scheidetrichter eingefüllt) oxydirt wird. Von Zeit zu Zeit wird die im Glasrohre angesammelte Flüssigkeit mittelst des eingeschliffenen Glashahnes abgelassen. Zur vollständigen Ueberführung des Gases in das mit Perlen gefüllte Rohr steht das rechtwinkelig gebogene Einleitungsrohr mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparate in Verbindung. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man das Sulfid in das Kölbchen, lässt durch das Trichterrohr circa 50 ccm Chlorwasserstoffsäure zufliessen und treibt einen mässig starken Strom von Kohlendioxydgas durch die Flüssigkeit. Gleichzeitig tropft aus dem Tropftrichter ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd in die mit Perlen gefüllte Röhre. Erhitzt man den Inhalt des Kölbchens zum Kochen und setzt das Einleiten von Kohlendioxyd fort, so ist nach etwa 20 Minuten die Operation beendet. Man braucht nur noch die Röhre mit reinem Wasser auszuwaschen, das ammoniakalische Wasser-

stoffsuperoxyd zu kochen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum zu fällen. Die Berechnung ergiebt sich aus folgendem Beispiele: Schwefelantimon (Grauspiessglanz) zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff, letzteres

Fig. 128.



wird, wie angegeben, zu Schwefelsäure oxydirt und in Form von Baryumsulfat dem Gewichte nach bestimmt:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S.$$

Ein Molecül Sb_2S_3 entspricht demnach drei Molecülen $BaSO_4$. Will man aus dem gefundenen $BaSO_4$ den Gehalt an Antimon in Grauspiessglanz berechnen, so geschieht dies nach der Proportion $BaSO_4 : {}^2/_3\,Sb$.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_2.

(210) Diese Flüssigkeit wurde von Scheele entdeckt und dann von Berthollet genauer untersucht, welcher sie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumpentasulfid, K_2S_5, erhielt, wonach angenommen wurde, dass sie die analoge Formel H_2S_5 habe. Thénard, welcher ihre Eigenschaften genauer untersuchte, fand, dass dieselben mit den des von ihm entdeckten Wasserstoffdioxydes mehr oder weniger übereinstimmten, und das vermeintliche Persulfid wohl H_2S_2 sei, obgleich seine Analysen stets viel mehr Schwefel ergaben, als diese Formel verlangt[1]). Ramsay hat dieses bestätigt; er fand, dass die Zusammensetzung innerhalb der Formeln H_2S_7 und H_2S_{10} schwankt[2]).

Hofmann aber zeigte, dass gelbes Schwefelammonium mit Strychnin eine krystallinische Verbindung eingeht, welcher er die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2S_3$ gab[3]). Säuren zersetzen dieselbe unter Abscheidung schwerer öliger Tropfen von Wasserstoffpersulfid, das hiernach die Formel H_2S_3 haben würde.

Später hat Schmidt gefunden, dass Strychnin sich auch mit Schwefelwasserstoff zu einer schön krystallinischen Verbindung vereinigt, aber nur in Gegenwart von Sauerstoff[4]):

$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6\,H_2S + O_3 = (2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3\,H_2S_2) + 3\,H_2O.$$

Diese Verbindung wird ebenfalls durch Säure unter Ausscheidung von Wasserstoffpersulfid zersetzt, welches alle Eigenschaften der auf anderen Wegen dargestellten Verbindung besitzt.

Hiernach scheint doch, dass Thénard's Ansicht die richtige ist und die Verbindung dem Wasserstoffdioxyd analog zusammengesetzt ist; indess sprechen weitere von Rebs[5]) angestellte Versuche wiederum für die Formel H_2S_5. Derselbe fand, dass jedes Polysulfid (solches, welches mehr als ein Atom Schwefel enthält), mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, Wasserstoffpersulfid liefert:

$$4\,Na_2S_2 + 8\,HCl = 8\,NaCl + 4\,H_2S_2,$$
$$4\,H_2S_2 = H_2S_5 + 3\,H_2S,$$
$$4\,Na_2S_3 + 8\,HCl = 8\,NaCl + 4\,H_2S_3,$$
$$4\,H_2S_3 = 2\,H_2S_5 + 2\,H_2S,$$
$$4\,Na_2S_4 + 8\,HCl = 8\,NaCl + 4\,H_2S_4,$$
$$4\,H_2S_4 = 3\,H_2S_5 + H_2S.$$

Dasselbe bildet ein hellgelb gefärbtes Oel vom specif. Gew. 1,71.

Schwefelperoxyd wird gewöhnlich dargestellt, indem man einen Theil gelöschten Kalk mit zwei Theilen Schwefel und 16 Theilen Wasser kocht und die erkaltete klare Lösung in verdünnte Salzsäure giesst. Man erhält ein gelbes Oel, welches schwerer als Wasser ist, stechend

[1]) Ann. Chim. Phys. **48**, 79. — [2]) Journ. Chem. Soc. [2] **12**, 857. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **1**, 81. — [4]) Ebend. **8**, 1267. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 356.

riecht und die Augen angreift. Es zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur und schnell beim Erhitzen in Wasserstoffsulfid und Schwefel. In Gegenwart einer Säure ist es etwas beständiger; aber Alkalien zerlegen es leicht. Es ist unlöslich in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff.

Wasserstoffpersulfid bleicht organische Farbstoffe und reducirt, wie Wasserstoffdioxyd, die Oxyde des Goldes und Silbers, und zwar so heftig, dass es sich entzündet (Odling). Es löst Jod und Phosphor und verwandelt sie allmälig in Jodwasserstoff und Phosphorsulfid; dagegen hat Schwefeldioxyd keine Einwirkung darauf.

Schwefel und Chlor.

Diese Elemente bilden die folgenden Verbindungen:

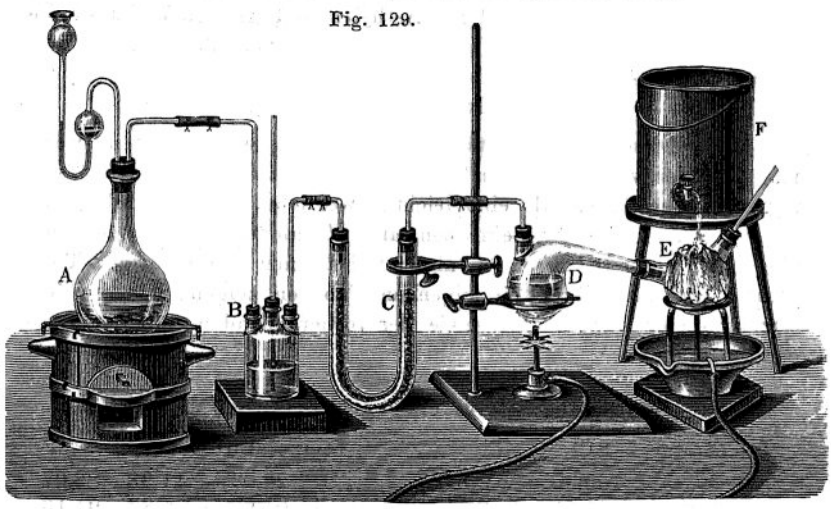
Einfach-Chlorschwefel oder Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2;
Zweifach-Chlorschwefel oder Schwefeldichlorid, SCl_2;
Vierfach-Chlorschwefel oder Schwefeltetrachlorid, SCl_4.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2.

Volumgewicht des Dampfes = 67,35.

(211) Diese Verbindung, welche die beständigste der Chloride des Schwefels ist, stellt man dar durch Einwirkung von wohl getrocknetem

Fig. 129.



Chlor auf erhitzte und gereinigte Schwefelblumen und fängt das gebildete Chlorid in einer gut gekühlten Vorlage auf. Der Apparat, den man dazu benutzt und der weiter keiner Erklärung bedarf, ist in Fig. 129 dargestellt. Das Product wird durch nochmalige Destillation

gereinigt und man erhält es so als eine durchsichtige, bernsteingelbe Flüssigkeit, welche bei 138° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,7055 hat (Kopp). Durch Wasser wird es allmälig zersetzt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Salzsäure und Schwefeldioxyd:

$$2\,S_2Cl_2 + H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S.$$

Schwefel löst sich in dieser Verbindung so leicht auf, dass die gesättigte syrupdicke Flüssigkeit 66 Proc. enthält. Der Chlorschwefel wird daher in grossen Mengen zur Darstellung von vulcanisirtem Kautschuk verbraucht.

Schwefeldichlorid, SCl_2.

(212) Diese Verbindung ist ein braunrothes Oel vom specifischen Gewicht 1,620, welches man erhält, wenn man die vorhergehende Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor sättigt. Um sie ganz rein zu erhalten, ist es am besten, das Chlor in die wohl abgekühlte Flüssigkeit einzuleiten und dann einen Ueberschuss von Chlor durch Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd zu entfernen. Beim Erhitzen kommt sie gegen 64° anscheinend ins Sieden, zerfällt aber dabei in Chlor und das Monochlorid. Dass dieser Körper aber eine einheitliche chemische Verbindung ist, geht daraus hervor, dass wenn man, wie angegeben ist, verfährt, sie stets von constanter Zusammensetzung erhalten wird[1]) und ferner, dass sie bestimmte Verbindungen mit anderen Körpern eingeht. So vereinigt sie sich mit Arsentrichlorid zu $SCl_2 + AsCl_3$ (H. Rose) und mit Aethylen und Amylen bildet sie die Verbindungen $C_2H_4SCl_2$ und $C_5H_{10}SCl_2$ (F. Guthrie).

Schwefeltetrachlorid, SCl_4.

(213) Diese sehr unbeständige Verbindung wird erhalten, wenn man eine der vorhergehenden Verbindungen mit Chlor bei —22° sättigt. Man erhält sie als eine leicht bewegliche, leichte, gelbbraune Flüssigkeit, welche stets eine constante Zusammensetzung hat, sich aber schon unter 0° zersetzt[2]), also nur bei einer sehr niedrigen Temperatur beständig ist. Die folgenden Tabellen zeigen, wie die Zersetzung dieser Verbindung, sowie der vorhergehenden, mit der Temperatur zunimmt:

Dissociation des Schwefeltetrachlorides (Michaelis).

Temperatur	SCl_4	SCl_2	Temperatur	SCl_4	SCl_2
—22°	100,00	0,00	2°	11,93	88,07
15°	41,95	58,05	+ 0,7°	8,87	91,13
10°	27,62	72,38	6,2°	2,43	97,57
7°	21,97	78,03			

[1]) Hübner und Gueront, Zeitschr. Chem. 1870, S. 455. [2]) Michaelis, Liebig's Ann. 170, 1 (1873).

Dissociation des Schwefeldichlorides.

Temperatur	SCl_2	S_2Cl_2	Temperatur	SCl_2	S_2Cl_2
+ 20°	93,45	6,55	90°	26,48	73,52
30°	87,22	12,78	100°	19,45	80,55
50°	75,41	24,59	110°	12,35	87,65
65°	66,78	33,22	120°	5,44	94,56
85°	54,06	45,94	130°	0,00	100,00

Schwefeltetrachlorid vereinigt sich mit einigen Metallchloriden und bildet Verbindungen wie $Al_2Cl_6 + SCl_4$, $SnCl_4 + 2SCl_4$ u. s. w.

Schwefel und Brom.

(214) Bromdisulfid, Br_2S_2. Brom und Schwefel bilden nur diese eine Verbindung, welche viel unbeständiger als die entsprechende des Chlors ist. Man erhält sie, wenn man Schwefel in etwas mehr als der erforderlichen Menge von Brom auflöst und dann den Ueberschuss des letzteren durch einen Strom von trockenem Kohlendioxyd entfernt [1]). Es ist eine rubinrothe Flüssigkeit, welche gegen 200° siedet, aber dabei zum Theil in Schwefel und Brom zerfällt und durch wiederholte Destillation vollständig in ihre Elemente zerlegt werden kann.

Bromtetrasulfid, SBr_4, bildet sich nach Michaelis durch Einwirkung von Phosphorchlorbromid auf Schwefel:

$$2PBr_2Cl_3 + SO_2 = SBr_4 + 2POCl_3.$$

Dieselbe zerfällt leicht in das Bromdisulfid, unter Freiwerden von Brom.

Schwefel und Jod.

(215) Diese beiden Elemente verbinden sich beim Erhitzen unter schwacher Wärmeentwickelung zu einer metallisch grauschwarzen Masse, die ein strahlig-krystallinisches Gefüge hat und schon unter 60° schmilzt. Das *Sulfur jodatum* der Pharmacopoe wird durch Zusammenschmelzen von vier Theilen Jod und einem Theile Schwefel erhalten. Wenn man die geschmolzene Masse langsam erkalten lässt, so trennt sie sich in schwerere jodreichere und leichtere jodärmere Schichten, und beim Erhitzen zerfällt sie in ihre Elemente. Eine bestimmte Verbindung konnte daraus nicht abgeschieden werden.

Schwefelmonojodid, S_2J_2, bildet sich nach Guthrie, wenn man Schwefelmonochlorid auf Aethyljodid, C_2H_5J, einwirken lässt. Beim freiwilligen Verdampfen der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in schönen tafelförmigen Krystallen aus.

---

[1]) Muie, Journ. Chem. Soc. [2] 13, 845.

Schwefelhexajodid, SJ_6. Diese Verbindung scheidet sich in grauschwarzen, metallischen, glänzenden Krystallen aus, wenn eine Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdampft (Landolt, Lamers). Die Krystalle sind isomorph mit Jod (vom Rath) und verlieren an der Luft das Jod allmälig vollständig; es bleibt alsdann ein Skelett von Schwefel zurück, welches noch die Kanten und Ecken der ursprünglichen Krystalle zeigt.

Schwefel und Fluor.

(216) Wenn man Schwefel zu geschmolzenem Silberfluorid fügt, so bildet sich neben Schwefelsilber ein schweres, farbloses Gas, welches sich bei 0^0 noch nicht verdichtet, an der Luft raucht, nach Chlorschwefel und Schwefeldioxyd riecht und Glas angreift (Gore).

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

(217) Schwefel bildet zwei Oxyde, welche zu der Classe der säurebildenden gehören und sich daher mit Wasser zu kräftigen Säuren vereinigen. Dieselben sind:

Schwefeldioxyd . .	SO_2,	Schweflige Säure . .	H_2SO_3,
Schwefeltrioxyd . .	SO_3,	Schwefelsäure . . .	H_2SO_4.

Ausserdem kennt man noch Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, und Schwefelperoxyd oder Schwefelheptoxyd, S_2O_7, denen keine Säuren entsprechen und die folgenden Säuren, deren entsprechenden Oxyde nicht bekannt sind:

Hydroschweflige Säure	H_2SO_2,
Thioschwefelsäure	$H_2S_2O_3$,
Dithionsäure	$H_2S_2O_6$,
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$,
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$,
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$.

Schwefeldioxyd, SO_2. Volumgewicht = 31,95.

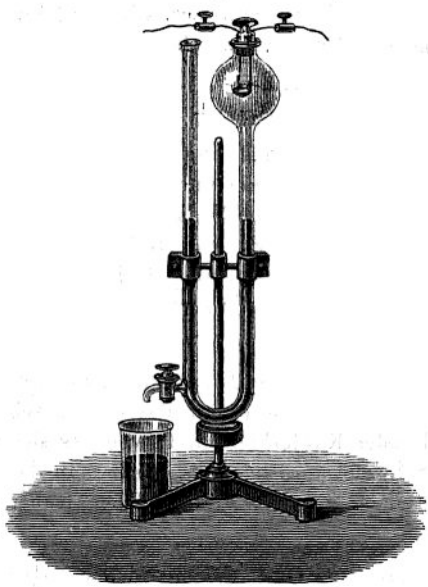
(218) Seit den ältesten Zeiten ist bekannt, dass beim Verbrennen des Schwefels sich stechend sauer riechende Dämpfe entwickeln. Homer erwähnt schon, dass der Schwefel als Räucherungsmittel benutzt wurde, und seine Anwendung zum Reinigen von Zeugen wird von Plinius beschrieben. Während sehr langer Zeit glaubte man, dass beim Verbrennen des Schwefels sich Schwefelsäure bilde, bis

Stahl nachwies, dass die hierbei entstehende Verbindung vollständig verschieden davon ist und das Mittelding zwischen Schwefel und Schwefelsäure bildet oder seiner Ansicht zu Folge phlogistisirte Vitriolsäure ist. Priestley stellte zuerst im Jahre 1775 diese Verbindung, welche später schweflige Säure genannt wurde, im Gaszustande dar.

Schwefel ist ein leicht verbrennlicher Körper; nach Dalton entzündet er sich schon bei 260°; an der Luft verbrennt er mit blassblauer Flamme und in Sauerstoff mit einem glänzend blauen Lichte. In beiden Fällen bildet sich Schwefeldioxyd, und es werden, für je 1 Atom Schwefel, 71072 Wärmeeinheiten frei (Favre und Silbermann). Das Schwefeldioxyd ist demnach eine stark endothermische Verbindung. Das Volum des gebildeten Schwefeldioxydes ist genau gleich dem des verbrauchten Sauerstoffes, $\{S + O_2 = SO_2\}$ (1 Vol. 1 Vol.), wovon man sich durch folgenden Versuch überzeugen kann.

Der Apparat ist ähnlich eingerichtet wie das früher beschriebene Vorlesungseudiometer. Auf einem Schenkel der U-Röhre ist eine Glaskugel angeblasen, welche eine Oeffnung hat, die durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden kann, Fig. 130. Der Stopfen ist doppelt durchbohrt und in die Durchbohrungen sind zwei starke Kupferdrähte eingekittet, von welchen der eine ein kleines Verbrennungslöffelchen und der andere einen dünnen Platindraht trägt, welcher das Stückchen Schwefel, das in das Löffelchen gelegt wird, berührt. Nachdem die Kugel mit Sauerstoff gefüllt ist, bringt man das Quecksilber in den beiden Schenkeln ins Niveau, liest seinen Stand ab und lässt nun so viel Quecksilber durch den Hahn abfliessen, dass der Druck des Gases auf zwei Drittel reducirt wird, um die Verbrennung zu mässigen, da sonst durch die starke Hitze die Kugel springen könnte. Dann macht man den Platindraht durch den galvanischen Strom glühend, um den Schwefel zu entzünden, lässt nach der Verbrennung abkühlen und giesst so viel Quecksilber zu, dass das Niveau wieder

Fig. 130.



gleich wird und beobachtet dann, dass das Volum des Gases sich nicht geändert hat.

Schwefeldioxyd entsteht nicht nur durch Verbrennen des Schwefels, sondern es bildet sich auch leicht, wenn man gewisse Metalle, wie Kupfer, Quecksilber oder Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

Nach diesem Verfahren wird es gewöhnlich im Laboratorium dargestellt; man füllt zu dem Zwecke einen Kolben halb mit Kupferdrehspänen oder feinem Blech und giesst so viel Schwefelsäure zu, dass das Kupfer nicht ganz bedeckt wird. Man erhitzt, bis die Gasentwickelung anfängt und mässigt dann das Feuer, da sonst die Reaction leicht heftig wird und die Masse übersteigt.

Reines Schwefeldioxyd bildet sich auch, wenn man Schwefel mit Schwefelsäure erhitzt:

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O,$$

oder durch Erhitzen von Kupferoxyd mit Schwefel:

$$2CuO + S_2 = SO_2 + Cu_2S.$$

Auch durch Zersetzung eines schwefligsauren Salzes, wie des käuflichen Natriumsulfits, durch warme verdünnte Schwefelsäure, lässt sich das reine Gas leicht darstellen:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2.$$

Schwefeldioxyd wird im Grossen zur Darstellung schwefligsaurer Salze (Sulfite) erzeugt, namentlich des Natrium- und Calciumsalzes, welche man erhält, wenn man das Gas in eine Sodalösung oder in Kalkmilch einleitet. Zu diesem Zwecke erhitzt man Holzkohle mit Schwefelsäure, wodurch sich neben Schwefeldioxyd auch Kohlendioxyd bildet, welche letztere Beimischung in diesem Falle nichts schadet:

$$C + 2H_2SO_4 = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2.$$

Sehr bedeutende Mengen von Schwefeldioxyd werden in der Fabrikation der Schwefelsäure verbraucht. Man erhält dasselbe durch Rösten von Eisenkies, Zinkblende oder Kupferkies, und, wenn es sich um die Darstellung ganz reiner Schwefelsäure handelt, stellt man das Dioxyd durch Verbrennen von reinem Schwefel dar, welcher früher ausschliesslich dazu diente.

(219) Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, welches in der Natur in den vulcanischen Gasen vorkommt und den bekannten sauren und erstickenden Geruch des brennenden Schwefels hat; sein specifisches Gewicht ist 2,21126, und es kann daher in einer aufrecht stehenden Flasche, ähnlich wie Chlor, durch Verdrängen der Luft aufgesammelt werden. Handelt es sich aber darum, das Gas vollständig frei von Luft zu haben, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden.

Schwefeldioxyd unterhält nicht die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen; eine brennende Kerze erlischt daher in dem Gase. Verschiedene Metalle aber verbrennen, wenn sie in dem Gase erhitzt werden; Kalium bildet dabei Kaliumthiosulfat und Sulfit, und Zinn und fein vertheiltes Eisen werden zum Theil in Sulfid und zum Theil in Oxyd verwandelt. Bleidioxyd, PbO_2, erglüht in dem Gase und verliert seine braune Farbe, indem sich weisses Bleisulfat, $PbSO_4$, bildet.

In Wasser ist das Schwefeldioxyd leicht löslich, wie die folgende Tabelle zeigt[1]):

Temperatur	Ein Raumtheil Wasser löst	Ein Raumtheil der Lösung enthält
0^0	79,789	68,861
20^0	39,374	36,201
40^0	18,766	17,013

Die Löslichkeit des Schwefeldioxydes in Alkohol ist noch grösser als die in Wasser, was folgende Zahlen bestätigen:

Temperatur	Ein Raumtheil der Lösung enthält
0^0	216,4
10^0	307,7
20^0	96,44

(220) Durch Druck oder Kälte verdichtet sich das Gas zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, welche bei -8^0 siedet[2]), und deren Dampf bei 0^0 eine Tension von 1,16506 m Quecksilberdruck hat. Die Verdichtung des Gases durch Druck lässt sich leicht zeigen. Man füllt zu diesem Zwecke eine starkwandige Glasröhre von etwa 5 mm lichter Weite, die unten zu einer stumpfen Spitze ausgezogen ist, mit dem Gase und drückt dasselbe mit einem Stempel, welcher aus einem mit Fett bestrichenen und mit einem eisernen Stiele versehenen Kautschukstopfen besteht, kräftig zusammen. Sowie das Gas auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volums zusammengepresst ist, sammeln sich Tropfen der flüssigen Verbindung in der Spitze an und verflüchtigen sich wieder, sobald man den Druck aufhebt.

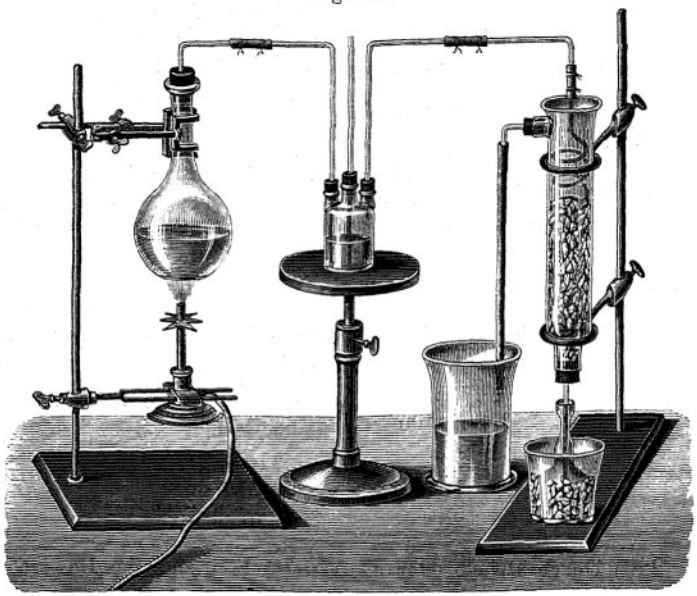
Bei einer über seinem Siedepunkte liegenden Temperatur verdampft das Schwefeldioxyd rasch unter Wärmebindung; dabei sinkt die Temperatur, wenn man die Verdampfung durch einen Luftstrom beschleunigt, bis auf -50^0, und lässt man die Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, so gefriert ein Theil in weissen, schneeartigen Flocken, welche man auch beobachten kann, wenn man in dem oben angeführten Versuche den Stempel sehr rasch zurückzieht.

---

[1]) Bunsen u. Schönfeld, Ann. Chem. Pharm. 95, 2. — [2]) Pierre, Compt. rend. 70, 92.

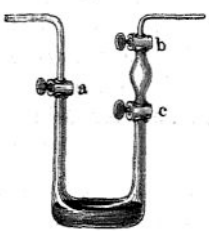
Das flüssige Dioxyd hat bei —25,5° das specifische Gewicht 1,4911 (Pierre) und löst Jod, Schwefel, Phosphor, Harze und andere in Wasser unlösliche Körper auf.

Fig. 131.



Um flüssiges Schwefeldioxyd in grösserer Menge darzustellen, benutzt man den Apparat Fig. 131. Das aus Schwefelsäure und Kupferdrehspänen entwickelte, und durch Schwefelsäure, welche in der dreihalsigen Flasche enthalten ist, getrocknete Gas wird durch eine Spiralröhre geleitet, welche mit einem Gemenge von Eis und Salz umgeben ist, und die verdichtete Flüssigkeit in einem ebenfalls von der Kältemischung umringten Kölbchen aufgefangen. Um die Flüssigkeit aufzubewahren, schmilzt man den ausgezogenen Theil des Halses zu. Noch bequemer aber ist es, sie in Glasröhren, welche mit gut schliessenden Glashähnen versehen sind, einzuschliessen, Fig. 132. Man kann dann, wenn man etwas zu einem Versuche gebrauchen will, so viel als nöthig durch Oeffnen des Hahnes *c* in die kleine Kugel laufen lassen und durch Wiederzudrehen von der übrigen Flüssigkeit absperren.

Fig. 132.



(221) Schwefeldioxyd wirkt bleichend auf verschiedene organische Farbstoffe, wie die der Früchte, Blumen u. s. w. Dies war schon Paracelsus bekannt; denn er sagt in seinem „Tractat von natürlichen Dingen“: „Der rohe Sulphur hat eine Art an sich, dass er rothe Dinge

weiss macht, durch seinen Rauch, als die rothen Rosen.“ Wie das Chlor, so bleicht auch das Schwefeldioxyd nur in Gegenwart von Wasser; aber seine Wirkung ist vollständig verschieden von der des Chlors. Im letzteren Falle findet eine Oxydation statt, während das Schwefeldioxyd reducirend wirkt, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet und Wasserstoff frei macht, welcher mit organischen Farbstoffen farblose Verbindungen bildet. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2.$$

Man benutzt daher den Dampf des brennenden Schwefels, um Obstflecke aus Weisszeug zu entfernen, und wäscht dieses gut aus, sobald es gebleicht ist; denn sonst erscheinen die Flecke wieder, indem der Sauerstoff der Luft die farblose, lösliche Verbindung wieder oxydirt.

Schwefeldioxyd wird im Grossen zum Bleichen von Wolle, Seide und Stroh benutzt, welche von Chlor stark angegriffen werden. Die Stoffe werden angefeuchtet und in einer Kammer aufgehangen, in welche man das aus brennendem Schwefel erzeugte Gas einleitet.

Die reducirenden Eigenschaften des Schwefeldioxydes werden von den Papierfabrikanten benutzt, um das in der gebleichten Papiermasse noch enthaltene Chlor unschädlich zu machen, indem folgender Vorgang stattfindet:

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Schwefeldioxyd ist auch ein kräftiges Antisepticum und verhindert Fäulniss und Gährung und wird daher zum Schwefeln des Weines, zur Conservirung von Fleisch und als Desinfectionsmittel benutzt.

Lässt man nach Tyndall einen, durch eine Linse erzeugten, Kegel von Sonnenstrahlen durch eine lange, mit Schwefeldioxyd gefüllte Röhre gehen, so erscheint eine weisse Wolke, welche aus fein vertheiltem Schwefel besteht, der durch die chemische Wirkung des Lichtes ausgeschieden wird. Das Gas wird auch langsam durch den elektrischen Funkenstrom zersetzt unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefeltrioxyd. Diese Zersetzung hört auf, sobald sich eine bestimmte Menge der letzteren Verbindung gebildet hat; entfernt man sie aber durch Schwefelsäure, in welcher sie sich löst, so findet vollständige Zersetzung des Dioxydes statt.

Nimmt man in dem Schwefeldioxyd den Schwefel als zweiwerthig an, so ist dessen Constitutionsformel $S\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>$, bei Annahme von vierwerthigem Schwefel, $S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$ oder O=S=O, analog dem Kohlendioxyd, O=C=O; letztere Constitutionsformel für Schwefeldioxyd ist die wahrscheinlichste.

(222) Um Schwefeldioxyd nachzuweisen, bringt man in das zu untersuchende Gas ein mit Kaliumjodat und Stärkekleister getränktes Papier, welches, wenn auch nur ganz geringe Mengen von Dioxyd

vorhanden sind, augenblicklich gebläut wird, indem sich freies Jod ausscheidet:

$$2KJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = J_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4.$$

Ein Ueberschuss von Schwefeldioxyd aber bleicht das Papier wieder:

$$J_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Die letztere Reaction giebt ein treffliches Mittel ab, um die Menge des in einer Lösung enthaltenen Schwefeldioxydes zu bestimmen. Man setzt etwas Stärkekleister zu und lässt dann aus einer Bürette eine titrirte Jodlösung zufliessen, bis eine nicht mehr verschwindende blaue Färbung eintritt. Hierbei ist aber zu bemerken, dass obige Reaction nur eintritt, wenn die Lösungen verdünnt genug sind, da bei einer gewissen Concentration sich Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Jod, schweflige Säure und Wasser umsetzen:

$$2HJ + H_2SO_4 = J_2 + H_2SO_3 + H_2O.$$

Natürlich kann man auch vermittelst einer Lösung von schwefliger Säure von bestimmtem Gehalt freies Jod quantitativ bestimmen, und Bunsen hat diese Reactionen benutzt, um darauf eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendung zu gründen, deren Princip sich darauf stützt, eine dem zu bestimmenden Stoffe äquivalente Menge Jod auszuscheiden und dieses mittelst einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure volumetrisch zu bestimmen[1]).

(223) Schweflige Säure, H_2SO_3, ist in der wässerigen Lösung des Schwefeldioxydes, welches als Anhydrid der schwefligen Säure zu betrachten ist, enthalten. Dieselbe riecht und schmeckt wie das Gas, reagirt stark sauer und röthet Lackmus, was das vollkommen trockene Gas nicht thut. Aus der bei 0^0 gesättigten Lösung scheidet sich das Hydrat, $H_2SO_3 + 14H_2O$, in Würfeln mit abgestumpften Kanten aus[2]). Dasselbe schmilzt bei 1^0 bis 2^0 ohne Gasentwickelung.

Die schweflige Säure unterscheidet sich von den bis jetzt erwähnten Oxysäuren dadurch, dass sie zwei Atome Wasserstoff enthält, welche durch Metalle vertreten werden können; sie ist daher eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen; saure Sulfite, in welchen nur die Hälfte des Wasserstoffes durch ein Metall ersetzt ist, und normale Sulfite, in welchen der Wasserstoff der Säure ganz durch Metalle ersetzt ist:

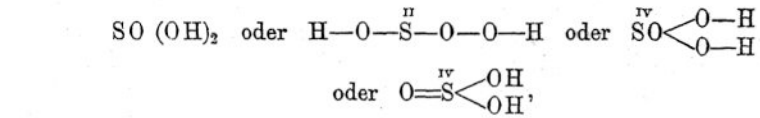
Saure Sulfite	Normale Sulfite
$SO<^{OH}_{ONa}$	$SO<^{ONa}_{ONa}$
$SO<^{OH}_{OK}$	$SO<^{ONa}_{OAg}$
$SO<^{OH}_{OAg}$	$SO<^{O}_{O}>Ca$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 86, 265. — [2]) Schönfeld, Ebend. 95, 22.

Die sauren Sulfite des Kaliums und Natriums erhält man, wenn man Schwefeldioxyd in Natron oder Kalilauge einleitet, so lange es aufgenommen wird. Setzt man zu diesen Lösungen gerade so viel Alkali, als zu ihrer Darstellung gedient hat, so entstehen die normalen Salze. Nur die Sulfite der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich; die normalen der anderen Metalle sind schwer löslich oder unlöslich; sie lösen sich aber in wässeriger schwefliger Säure auf und existiren in dieser Lösung als saure Salze, zerfallen aber beim Verdunsten der Lösung wieder in normale Salze und schweflige Säure.

Die Sulfite sind geruchlos und die in Wasser löslichen haben einen scharfen Geschmack. Man erkennt sie daran, dass sie mit verdünnter Schwefelsäure Schwefeldioxyd (an seinem Geruch kenntlich) entwickeln und ihre neutralen Lösungen mit Baryumchlorid einen Niederschlag geben, welcher in verdünnter Salzsäure löslich ist; setzt man nun Salpetersäure zu und erwärmt, so bildet sich ein Niederschlag von Baryumsulfat.

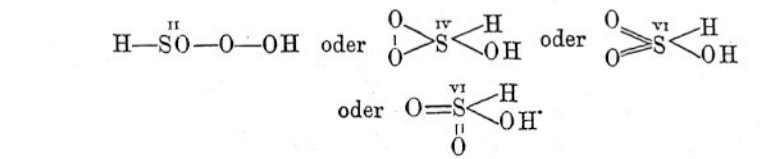
Ueber die Constitution der schwefligen Säure herrschen zwei Ansichten, je nachdem der Schwefel 2-, 4- oder 6-werthig angenommen wird. Leitet man die Säure von dem Schwefeldioxyd, als eigentliches Anhydrid derselben ab, so ist ein Atom Sauerstoff durch zwei einwerthige Hydroxylgruppen ersetzt:



entsprechend den Formeln der oben angeführten Salze.

Wahrscheinlicher sind die Formeln mit vier- oder sechswerthigem Schwefel, da die Existenz von zweiwerthigem Schwefel ausgeschlossen erscheint.

Leitet man die schweflige Säure von der Schwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ ab, in welcher eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt ist, so gelangt man zu der Constitutionsformel:



In der Constitutionsformel $O{=}S{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, der symmetrischen Säure entsprechend, sind beide Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, während bei der zweiten Annahme ein Atom Wasserstoff an Sauerstoff und das andere an Schwefel gebunden ist. Wahrscheinlich besitzen

die Sulfite die Constitution der unsymmetrischen Säure, $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S<\!\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$, indess sind auch Verbindungen (u. A. organische) bekannt, welche für die Formel der symmetrischen Säure sprechen, so beispielsweise das Thionylchlorid, welches als schweflige Säure anzusehen ist, in welcher die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind. $SO<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ $\overset{IV}{S}O<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ oder $O{=}S<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$. Für die Constitution der unsymmetrischen Säure spricht vorzugsweise das Verhalten der neutralen Sulfite gegen Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen, z. B. gegen Jodäthyl, welche Salze der Sulfonsäure bilden:

$$C_2H_5J + SO_2.K.OK = C_2H_5.SO_2.OK + KJ.$$

In dem entstandenen sulfonsauren Kalium ist ein Atom Kalium gegen ein organisches Radical ausgetauscht.

Thionylchlorid, $SOCl_2$.

Volumgewicht des Dampfes = 59,34.

(224) Alle Oxysäuren und viele andere Verbindungen enthalten die Atomgruppe OH, welche bekanntlich den Namen Hydroxyl erhalten hat und sich wie ein einwerthiges Radical verhält, d. h. sie kann durch einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w., ersetzt werden.

Ersetzt man in einer Säure das Hydroxyl durch Chlor, so erhält man ein Säurechlorid. Das Chlorid der schwefligen Säure oder Thionylchlorid entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf ein Sulfit (Carius):

$$3SO<\!\!\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + 2POCl_3 = 3SO<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2PO(ONa)_3.$$

Thionylchlorid entsteht auch, wenn man Schwefeldioxyd über Phosphorpentachlorid leitet (Schiff):

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Ferner lässt es sich auch durch directe Verbindung von Schwefel und Chlormonoxyd darstellen (Wurtz).

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, stechend und erstickend riecht, bei 78° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,675 hat. Wie alle anderen Säurechloride wird es von Wasser in die entsprechende Säure und in Salzsäure zersetzt:

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO(OH)_2 + 2HCl.$$

Thionylchlorid mit Phosphorpentasulfid längere Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, verwandelt sich in Schwefelmonochlorid[1]):

$$5\,SOCl_2 + P_2S_5 = 5\,S_2Cl_2 + P_2O_5.$$

Letztere Verbindung ist demnach aufzufassen als Thionylchlorid oder Schwefeloxychlorid, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, weshalb man sie auch Schwefelthiochlorid nennt.

Es ist von Michaelis[2]) auch ein Thionylbromid, $SOBr_2$, in Form einer braungefärbten Flüssigkeit (Siedepunkt 136°) erhalten worden.

Hydroschweflige Säure, H_2SO_2 oder $SO\begin{matrix}<^{H}\\<_{OH}\end{matrix}$.

(225) Diese Verbindung, auch als unterschweflige Säure bezeichnet, wurde von Schützenberger entdeckt und von ihm hydroschweflige Säure genannt[3]). Man erhält sie, wenn man Eisen oder Zink in wässeriger schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefässe auflöst. Es findet dabei keine Entwickelung von Wasserstoff statt, sondern derselbe verwandelt im Entstehungszustande (status nascendi) die schweflige Säure in hydroschweflige Säure:

$$H_2SO_3 + H_2 = H_2SO_2 + H_2O.$$

Man erhält eine tiefgelbe Flüssigkeit, welche ein kräftiges Reductionsmittel ist und organische Farbstoffe schneller bleicht, als schweflige Säure. Aus Lösungen von Silber- und Quecksilbersalzen fällt sie die Metalle:

$$HgCl_2 + H_2SO_2 + H_2O = Hg + 2\,HCl + H_2SO_3.$$

Das Natriumsalz der hydroschwefligen Säure, $NaHSO_2$, entsteht, wenn man Zink zu einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit fügt und die Flüssigkeit, welche in einer gut verschlossenen Flasche enthalten ist, durch kaltes Wasser abkühlt:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + Na_2SO_3 + ZnSO_3 + H_2O.$$

Das normale Natriumsulfit krystallisirt zusammen mit dem Zinksulfit als Doppelsalz aus; eine kleine Menge bleibt indessen noch in der Lösung. Um diese zu entfernen, mischt man einen Theil der Lösung mit drei Theilen starken Weingeistes und lässt diese Mischung in einer verkorkten Flasche stehen. Sobald sich kein Natriumzinksulfit mehr ausscheidet, was nach einer halben Stunde der Fall ist, füllt man mit der Flüssigkeit eine Flasche vollständig an, verkorkt dieselbe und stellt sie an einen kalten Platz. Die Masse erstarrt dann zu einem Brei von dünnen, farblosen Nadeln, welche rasch zwischen Fliesspapier oder

[1]) Carius, Ann. Chem. Pharm. **106**, 331. — [2]) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 747. — [3]) Compt. rend. **69**, 169.

einem Tuche ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet werden müssen. Das so erhaltene Salz enthält immer noch etwas von dem Zinknatriumdoppelsalze, welches entfernt wird, indem man die Krystalle in Wasser auflöst und Alkohol zusetzt.

Das hydroschwefligsaure Natrium entsteht auch, wenn man einen galvanischen Strom durch eine Lösung des sauren Natriumsulfits leitet; der am negativen Pole auftretende Wasserstoff entzieht dann dem letzteren Salze ein Atom Sauerstoff.

Nach Bernthsen hat die hydroschweflige Säure die Formel $H_2S_2O_4$; bei der Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Schwefeldioxyd entsteht Zinkhyposulfit:

$$2\,SO_2 + Zn = ZnS_2O_4.$$

Dem Natriumsalze käme hiernach die Formel $Na_2S_2O_4$[1]) zu; Schützenberger hält aber die Richtigkeit seiner Formeln aufrecht[2]).

Das Natriumsalz wird in der Färberei und Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt, da es dieselben reducirenden Eigenschaften hat, wie die freie Säure. Im feuchten Zustande oder in wässriger Lösung der Luft ausgesetzt, absorbirt es rasch Sauerstoff und verwandelt sich in saures Natriumsulfit. Die wässerige Lösung zersetzt sich auch bei Luftabschluss unter Bildung von Natriumthiosulfat:

$$2\,HNaSO_2 = H_2O + Na_2S_2O_3.$$

Um aus dem Salze eine Lösung der unterschwefligen Säure darzustellen, löst man es in verdünnter Lösung von Oxalsäure auf. Man erhält eine gelbe Lösung, welche sich sehr bald unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Hierbei entsteht zunächst Thioschwefelsäure, welche aber selbst sehr unbeständig ist und in Schwefel und Schwefeldioxyd zerfällt:

$$1)\quad 2\,H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O,$$
$$2)\quad H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S.$$

Die leichte Zersetzbarkeit der hydroschwefligen Säure ist Schuld daran, dass diese Verbindung lange übersehen wurde. Berthollet zeigte schon 1789, dass sich Eisen in wässeriger schwefliger Säure ohne Gasentwickelung auflöst, und Fourcroy und Vauquelin fanden 1798, dass Zink und Zinn sich ebenso verhalten. Dass sich dabei eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels bildet, wurde gleich erkannt; aber bis zu Schützenberger's Entdeckung nahm man an, dass das Reactionsproduct Thioschwefelsäure sei.

---

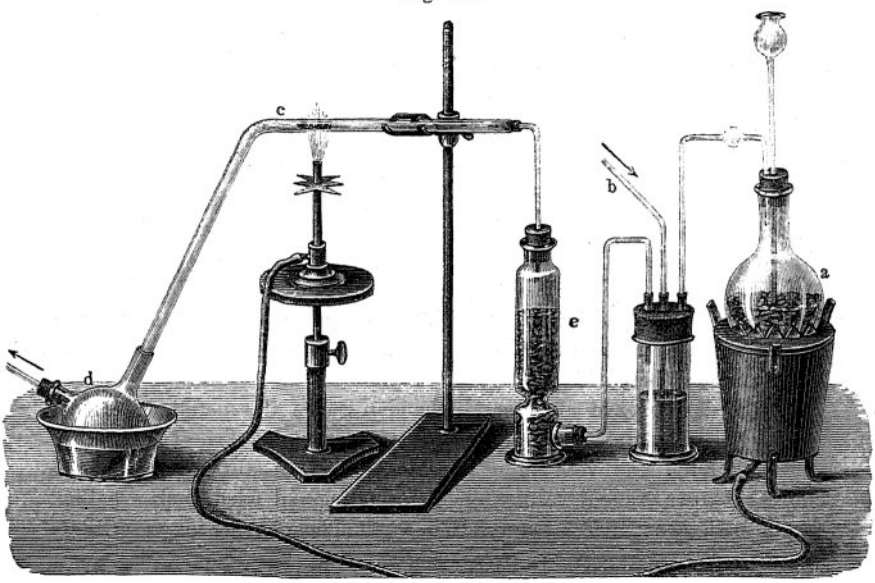
[1]) Ann. Chem. Pharm. **208**, 142; **211**, 285. — [2]) Compt. rend. **92**, 875; **93**, 151.

Schwefeltrioxyd, SO_3.

Volumgewicht des Dampfes = 39,33.

(226) Dieser Körper, welcher auch Schwefelsäureanhydrid heisst und früher wasserfreie Schwefelsäure genannt wurde, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm leitet. Statt des reinen Platinschwammes benutzt man vortheilhafter platinirten Asbest, welchen man erhält, indem man ausgeglühten Asbest mit einer ziemlich concentrirten Platinchloridlösung tränkt und denselben in eine Salmiak-

Fig. 133.



lösung bringt. Es scheidet sich dann in den Fasern der schwer lösliche Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$, ab, der, durch Trocknen und Glühen, sich in schwammiges Platin verwandelt. Um die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Trioxyd zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 133. Das Schwefeldioxyd wird in der Flasche *a* entwickelt und mischt sich mit Sauerstoff, der von einem Gasometer bei *b* einströmt, in der Waschflasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält. Das Gemisch geht dann durch den Cylinder *e*, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, um aus dem Gase jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, und kommt bei *c* mit dem platinirten Asbest zusammen. So lange dieser nicht erhitzt wird, tritt keine Veränderung ein, sowie er aber schwach glühend wird, bilden sich Dämpfe von Trioxyd, die sich in der von einer Kältemischung um-

gebenen Vorlage in weissen Nadeln verdichten, wenn alle Theile des Apparates vollständig trocken sind. Statt des Platins kann man auch gewisse Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd etc. anwenden (Wöhler).

Zur fabrikmässigen Darstellung des Schwefeltrioxyds zersetzt Clemens Winkler die concentrirte Schwefelsäure durch Auftropfenlassen auf glühende Chamottesteine in Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas und leitet die von Wasser befreiten Gase über glühenden Platinasbest. Das entstehende Trioxyd wird entweder als solches verdichtet oder in concentrirte Schwefelsäure eingeleitet. Dieses Verfahren wird beispielsweise in der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg (Rheinl.) angewandt.

Das älteste Verfahren ist die Darstellung des Schwefeltrioxyds aus rauchendem Vitriolöle, welches aus einer Auflösung des Oxyds in Schwefelsäure besteht und durch Destillation von calcinirtem Eisenvitriol erhalten wird:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht das rauchende Vitriolöl. Basilius Valentinus erwähnt schon, dass durch die Destillation des Vitriols ein „philosophisches Salz“ erhalten werde; aber die Gewinnung des „*sal volatile olei vitrioli*“ aus der rauchenden Säure wurde zuerst von Bernhardt 1775 in seinen „Chymischen Versuchen und Erfahrungen“ beschrieben.

Um das Trioxyd aus der rauchenden Säure darzustellen, erhitzt man dieselbe gelinde in einer Retorte und fängt das Trioxyd in einer gut gekühlten und vollständig trockenen Vorlage auf, wo es sich in durchsichtigen Nadeln verdichtet. Schwefeltrioxyd wird auch erhalten, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd erhitzt:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2\,HPO_3.$$

Auch durch Glühen von trockenem Antimonsulfat lässt sich das Trioxyd leicht gewinnen.

(227) Schwefeltrioxyd bildet durchsichtige Prismen, welche bei 16° schmelzen und bei derselben Temperatur wieder erstarren; das geschmolzene Oxyd bleibt häufig längere Zeit flüssig, erstarrt aber beim Schütteln, wobei die Temperatur auf 16° steigt. Das flüssige Oxyd hat bei 20° das specifische Gewicht 1,97 und siedet bei 46°; sein Ausdehnungscoëfficient ist 0,0027 zwischen 25° und 40°, also viel grösser als der anderer flüssiger Körper und beträgt beinahe drei Viertel von dem eines Gases; das specifische Gewicht des Dampfes ist 2,76 (Schultz-Sellack).

Beim Aufbewahren geht das Schwefeltrioxyd in eine andere Modification über; man sieht dann in der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Masse Krystalle entstehen, welche allmälig an-

wachsen, bis das Ganze in ein Haufwerk von seideglänzenden Nadeln verwandelt ist. Diese Umänderung findet nur statt bei einer unter 25° liegenden Temperatur; über derselben hält sich die erste Modification unverändert [1]).

Die zweite Modification ist eine zähe Masse, welche zwischen trockenen Fingern wie Wachs geknetet werden kann und trockenes Lackmuspapier nicht röthet. Erhitzt man sie, so schmilzt sie über 50° und geht wieder in die erste Modification über.

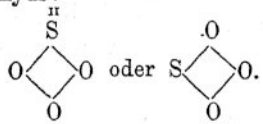
Nach Weber existiren keine zwei Modificationen des Schwefeltrioxyds. Die vollständig reine Verbindung ist nach ihm eine bewegliche Flüssigkeit, welche bei 46,2° siedet und beim langsamen Abkühlen in langen, durchsichtigen Prismen erstarrt, die bei 14,8° schmelzen. Beim Aufbewahren bleibt sie ganz unverändert; die abweichenden Eigenschaften des gewöhnlichen Schwefeltrioxyds beruhen darauf, dass es eine kleine Menge der Verbindung $3\,SO_3 + SO_4H_2$ enthält [2]). Dieselbe wird weiter unten beschrieben.

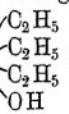
Das Schwefeltrioxyd zieht äusserst begierig Wasser an und stösst an der Luft dichte, weisse Dämpfe aus. Wirft man es in Wasser, so löst es sich darin unter heftigem Zischen und starker Wärmeentwickelung zu Schwefelsäure auf. Mit Baryt, BaO, verbindet es sich unter Feuererscheinung zu Baryumsulfat, $BaSO_4$.

Leitet man den Dampf des Schwefeltrioxyds durch eine glühende Porcellanröhre, so zerfällt es in zwei Raumtheile Schwefeldioxyd und einen Raumtheil Sauerstoff. Diese Zersetzung führt zu der Formel SO_3, welche durch das Volumgewicht des Dampfes bestätigt wird.

Nach Thomson beträgt die Bildungswärme des Schwefeltrioxyds bei Vereinigung von S und O_3 = 103,24 Cal. [3]), bei SO_2 und O = 32,1 Cal. Löst man Schwefeltrioxyd in viel Wasser, so bildet sich Schwefelsäure, wobei 39,1 Cal. entwickelt werden. Hiernach berechnet sich die Bildungswärme der Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser zu 103,24 + 39,1 = 142,34 Cal.

Bei Annahme der Zweiwerthigkeit des Schwefels ist die Constitution des Schwefeltrioxyds:



Diese Annahme ist indess nicht richtig, da die Mehrwerthigkeit des Schwefels aus bekannten organischen Verbindungen des Schwefels, z. B. $S(C_2H_5)_3OH$ oder  erwiesen ist. Nimmt man den Schwefel

[1]) Schultz-Sellack, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 216. — [2]) Pogg. Ann. 159, 313. — [3]) Grosse Calorien.

mehr als zweiwerthig an, so wird die Constitution des Schwefeltrioxyds durch die Formel ausgedrückt.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3.

(228) Schon im Jahre 1804 fand Buchholz, dass beim Erhitzen von Schwefel mit rauchendem Vitriolöle sich eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit bildet, und F. C. Vogel zeigte 1812, dass dieser blaue Körper auch durch Vereinigung von Schwefel und Schwefeltrioxyd entsteht. Seitdem wurde dieser Gegenstand öfters untersucht, ohne die Natur der blauen Substanz aufzuklären, bis R. Weber nachwies, dass dieselbe ein neues Oxyd des Schwefels ist.

Um es darzustellen, bringt man reine, sorgfältig getrocknete Schwefelblumen in flüssiges, frisch dargestelltes Schwefeltrioxyd, mit der Vorsicht, dass man den Schwefel in kleinen Mengen zusetzt und jedesmal wartet, bis die früher zugeführte gebunden ist. Die Reaction muss dadurch gemässigt werden, dass man das Röhrchen, in welchem man sie vornimmt, in kaltes Wasser von 12° bis 15° taucht. Der eingetragene Schwefel zerfliesst rasch in Berührung mit dem Trioxyd zu blauen Tröpfchen, welche untersinken und bald erstarren. Wenn sich eine genügende Menge davon gebildet hat, giesst man das flüssige überschüssige Schwefeltrioxyd ab und entfernt den Rest, indem man den Rückstand sehr gelinde erwärmt.

Schwefelsesquioxyd bildet bläulichgrüne, zerreibliche, dem Malachit ähnliche, krystallinische Krusten. Es zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, in Schwefeldioxyd und fein vertheilten, trockenen Schwefel:

$$2\,S_2O_3 = 3\,SO_2 + S.$$

In rauchender Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von gewöhnlicher Schwefelsäure allmälig in Grün und Braun übergeht. Wasser zersetzt das Schwefelsesquioxyd unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Thioschwefelsäure.

Schwefelheptoxyd, S_2O_7, und Ueberschwefelsäure, Perschwefelsäure, $H_2S_2O_8(HSO_4)$.

(229) Wenn ein Gemisch von trockenem Sauerstoff und Schwefeldioxyd der stillen elektrischen Entladung unterworfen wird, so findet Vereinigung statt und es bildet sich Schwefelheptoxyd. Dieselbe Substanz tritt bei der Elektrolyse 40procentiger Schwefelsäure am positiven Pole auf und entsteht auch beim Vermischen von Wasserstoff-

superoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Die wasserfreie Substanz bildet eine klebrige Flüssigkeit, welche bei 0° unter Bildung von Körnchen, Nadeln oder Blättchen erstarrt. Dieselbe ist leicht flüchtig und zersetzt sich beim Aufbewahren allmälig, schnell beim Erhitzen unter Rückbildung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Schwefelheptoxyd entsprechend der Gleichung:

$$2\,S_2O_7 + 4\,H_2O = 4\,H_2SO_4 + O_2.$$

Die dem Heptoxyd entsprechende Säure ist nicht bekannt. Marshall[1]) stellte indess Salze derselben dar, welche von Berthollet[2]) näher untersucht wurden. Das perschwefelsaure Kalium, $K_2S_2O_8$, entsteht beim Durchleiten eines galvanischen Stromes von 3 bis 3,5 Ampères in eine gesättigte Lösung von Kaliumhydrosulfat. Man bringt zur Darstellung die Lösung des letzteren Salzes in eine Platinschale, welche durch Wasser abgekühlt und mit dem positiven Pole einer Stromquelle verbunden wird; als negativen Pol wendet man einen Platindraht an, welcher in eine poröse Zelle eintaucht, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt wird, in welche Kaliumhydrosulfat suspendirt enthalten ist. Im Laufe von 24 bis 48 Stunden scheidet sich das perschwefelsaure Kalium in Form einer weissen, krystallinischen Masse aus. Durch Auflösen derselben in warmem Wasser und Abkühlen der Lösung kann das Salz in Form von grossen, blätterigen, scheinbar asymmetrischen Krystallen erhalten werden. 100 Theile Wasser von 0° lösen 1,77 Theile des Salzes auf; die Lösung zeigt neutrale Reaction. Die Lösung zersetzt sich allmälig, schneller beim Erhitzen, unter Bildung von Kaliumsulfat und Freiwerden von Sauerstoffgas. Beim Erhitzen des trockenen Salzes wird neben Sauerstoff Schwefeltrioxyd frei:

$$2\,K_2S_2O_8 = 2\,K_2SO_4 + O_2 + 2\,SO_3.$$

Auf Grund der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösung des Salzes ist als Molekularformel desselben $K_2S_2O_8$ und nicht KSO_4 gefunden worden. Die Lösung des Kaliumpersulfats besitzt stark oxydirende Eigenschaften; so geht Ferrosulfat rasch in Ferrisulfat über, Lösungen von Silber-, Kupfer-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalze liefern sämmtlich beim Erwärmen Niederschläge der höheren Oxyde dieser Metalle. Salzsäure entwickelt Chlor, Jodkalium wird unter Ausscheidung von Jod zersetzt und Alkohol zu Aldehyd oxydirt. Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2S_2O_8$, entsteht auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz; es bildet rautenförmige, augenscheinlich monosymmetrische Täfelchen. Das Ammoniumsalz ist weit löslicher als das Kaliumsalz, 100 Theile Wasser von 0° lösen 58,2 Theile desselben auf. Das Baryumsalz, $BaS_2O_8 + 3\,H_2O$,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, S. 771. — [2]) Ann. Chim. Phys. [6] **26**, 526. — [3]) Löwenherz, Chem.-Zeitg. **16**, 838.

löst sich leicht in Wasser, während das Bleisalz, $PbS_2O_8 + 3H_2O$, an der Luft zerfliesst. Von allen bislang untersuchten Salzen ist das perschwefelsaure Kalium das schwer löslichste.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

(230) Die Schwefelsäure ist ohne Zweifel die wichtigste aller Säuren, denn fast alle anderen werden mit ihrer Hülfe entweder direct oder indirect dargestellt. Ihre Fabrikation ist einer der Hauptzweige der chemischen Industrie; sie findet in allen Künsten und Gewerben Anwendung, und ihr Verbrauch ist so gross, dass in Grossbritannien allein wöchentlich über 85 000 000 kg fabricirt werden; der Verbrauch nimmt von Jahr zu Jahr zu.

Es scheint sehr wahrscheinlich, dass schon Geber Schwefelsäure im unreinen Zustande unter den Händen hatte; aber Basilius Valentinus beschreibt zuerst ausführlich die Darstellung dieser Säure aus grünem Vitriol, und er wusste auch schon, dass beim Verbrennen von Schwefel mit Salpeter sich eine eigenthümliche Säure bildet. Früher wurde die Schwefelsäure oder das Vitriolöl ausschliesslich durch Erhitzen von grünem Vitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$, gewonnen, wovon weiter unten Näheres angegeben wird. Das jetzt gebräuchliche Verfahren soll Cornelius Drebbel zuerst in England eingeführt hahen; indess die erste sichere Nachricht, welche wir haben, ist, dass der Quacksalber Ward ein Patent für die Fabrikation von Schwefelsäure nahm[1]). Er benutzte Glasgefässe von etwa 200 Liter Inhalt, in welche erst etwas Wasser gegossen wurde; dann wurde ein Topf von Steinzeug hineingestellt und darin in einem eisernen Löffel ein Gemisch von Schwefel und Salpeter verpufft, wobei das Gefäss gut zugedeckt wurde, damit keine Dämpfe entweichen konnten. Die so dargestellte Säure wurde für $1^1/_2$ bis 2 Schilling das Pfund verkauft.

Die erste wichtige Verbesserung in der Fabrikation wurde von Dr. Roebuck 1746 in Birmingham eingeführt, indem er statt der Glasgefässe kleine Kammern aus Bleiplatten benutzte; derselbe baute 1749 eine zweite Fabrik in Prestonpans in Schottland. Sein Verfahren war wesentlich dasselbe wie das von Ward; das Gemisch von Schwefel und Salpeter wurde in der Kammer entzündet und die Thür dann geschlossen. Sobald die Gase vom Wasser aufgenommen waren, wurde wieder Luft zugelassen und eine weitere Menge von Schwefel verbrannt. Die ersten Kammern waren nur 6 Fuss im Quadrat und lange Zeit machte man sie nicht grösser als 10 Fuss. Die so dargestellte Säure wurde nicht nur in England verbraucht, sondern sie ging auch nach dem Continent, wo noch heute die durch Verbrennen

[1]) Dossie, Elaboratory laid open 1758, S. 44.

von Schwefel erzeugte Schwefelsäure englische Schwefelsäure genannt wird.

In Battersea in der Nähe von London wurde die erste Schwefelsäurefabrik 1772 von Kingscote und Walker errichtet, und dieselben bauten 1783 eine zweite in Eccles bei Manchester. Letztere hatte vier Kammern, jede von 12 Fuss im Quadrat und vier andere, von denen jede 10 Fuss breit und 45 Fuss lang war.

Die Fabrikation der Schwefelsäure nahm einen bedeutenden Aufschwung, als Berthollet 1788 das von Scheele 1774 entdeckte Chlor in die Bleicherei einführte. Von dieser Zeit an nimmt der Verbrauch dieser Säure von Jahr zu Jahr zu, die bestehenden Fabriken vergrössern sich fortwährend und neue werden gebaut.

(231) Der nächste Fortschritt war die Einführung des noch jetzt gebräuchlichen, ununterbrochenen Verfahrens, welches von Chaptal herrühren soll. Die Verbesserungen, welche zunächst eingeführt wurden, bestanden darin, dass man statt Wasser Wasserdampf in die Kammern leitete und das Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel in einem Ofen ausserhalb der Kammer erzeugte und es mit Luft und salpetrigen Dämpfen gemischt eintreten liess. Das Princip dieser Methode, welches seit langer Zeit zur Fabrikation der Schwefelsäure (Bleikammerprocess) angewendet wird, besteht darin, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd sich unter Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxydirt; letzteres geschieht allmälig, wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird, schneller, wenn eine Verbindung vorhanden ist, welche leicht Sauerstoff überträgt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure (HNO_3), Stickstofftetraoxyd (NO_2) und Stickstofftrioxyd (N_2O_3), welche dabei zu Stickstoffoxyd reducirt werden:

$$2\,SO_2 + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Das entstehende Stickoxydgas wird durch den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Wasserdampf, zu Salpetersäure oxydirt:

$$2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HNO_3,$$

welche neue Mengen von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überzuführen im Stande ist, oder das Stickoxyd verbindet sich wieder mit Sauerstoff zu Stickstofftrioxyd, N_2O_3, und Tetraoxyd, welche bei Gegenwart von Wasserdampf, Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführen:

$$N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO,$$
$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Die Oxyde des Stickstoffes spielen demnach die Rolle eines Sauerstoffüberträgers, und die Oxydation, welche unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes nur langsam sich vollzieht, geht in Gegenwart dieser Verbindungen rasch vor sich, und theoretisch sollte eine unendlich kleine Menge derselben eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sein.

Nach Lunge[1]) ist in den Bleikammergasen nur Stickstofftrioxyd bezw. salpetrige Säure, HNO_2, enthalten, und der Process basirt wesentlich auf vorübergehender Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure, Nitrosylsulfosäure, $SO_2\langle{}^{ONO}_{OH}\rangle$), welche sich durch den in der Bleikammer befindlichen Wasserdampf in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd umsetzen:

$$2\,SO_2\langle{}^{ONO}_{OH} + H_2O = 2\,SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + N_2O_3.$$

Das entstandene Stickstofftrioxyd führt alsdann Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über. Nach der Auffassung von Lunge besteht auch die Wirkung der Salpetersäure auf das Schwefeldioxyd zunächst in Bildung von Nitrosylschwefelsäure:

$$SO_2 + NO_2.OH = SO_2\langle{}^{ONO}_{OH}.$$

Raschig hingegen nimmt an, dass Schwefeldioxyd und salpetrige Säure, bei Gegenwart von Wasserdampf, sich zu Nitrosulfosäure, $ON{-}SO_2{-}OH$, oder zu Dihydroxylaminsulfonsäure, $(OH)_2N{-}SO_2{-}OH$, vereinigen, welche durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, Stickstoffoxyd und Wasser übergeführt werden. Der Vorgang liesse sich durch folgende Gleichungen verdeutlichen:

$$\begin{aligned}
HNO_2 + H_2SO_3 &= ON{-}SO_2{-}OH + H_2O,\\
HNO_2 + H_2SO_3 &= (OH)_2N{-}SO_2{-}OH,\\
ON{-}SO_2{-}OH + HNO_2 &= H_2SO_4 + 2\,NO,\\
(OH)_2N{-}SO_2{-}OH + HNO_2 &= H_2SO_4 + 2\,NO + H_2O,\\
2\,NO + O + H_2O &= 2\,HNO_2.
\end{aligned}$$

Der Theorie nach sollte demnach eine sehr geringe Menge der Oxyde des Stickstoffes fähig sein, eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln. Thatsächlich ist dieses aber nicht der Fall; einerseits wird ja kein Sauerstoff, sondern Luft eingeleitet, welche zu vier Fünftel aus Stickstoff besteht, wodurch die Gase sehr verdünnt werden und daher eine ziemliche Menge von den Oxyden des Stickstoffes vorhanden sein müssen, damit der Process rasch genug vorangeht; andererseits muss der Stickstoff aus der Kammer wieder entfernt werden und derselbe führt salpetrige Dämpfe mit sich, welche jedoch, wie wir später sehen, zum grössten Theile wieder nutzbar gemacht werden.

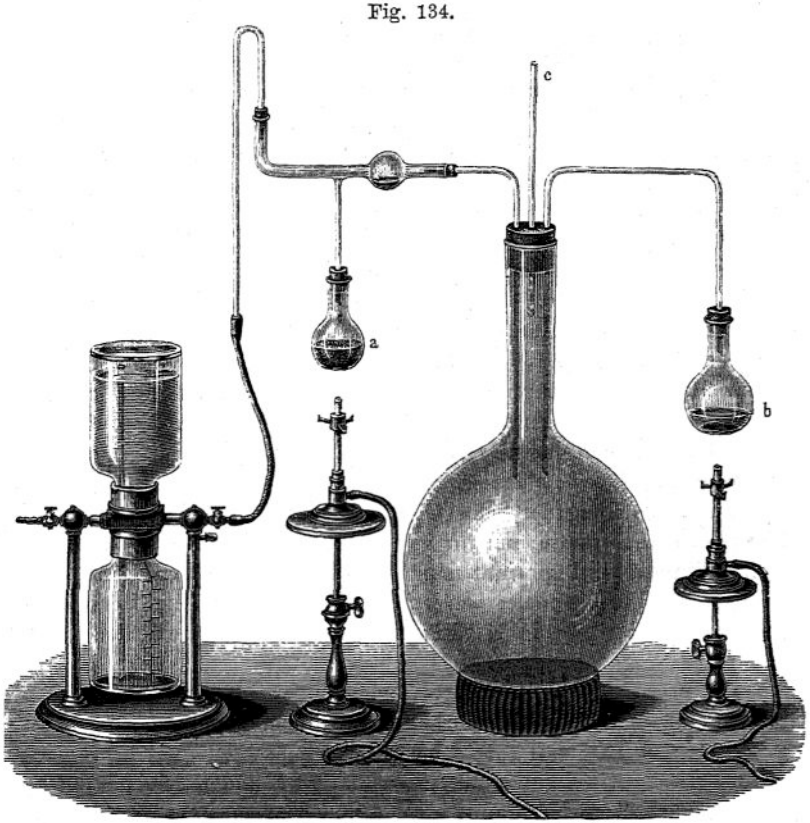
(232) Um die Darstellung der Schwefelsäure als Vorlesungsversuch zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 134. Der in der Kugelröhre

---

[1]) Man vergleiche Lunge's Handbuch der Soda-Industrie, Bd. I, 2. Aufl. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

enthaltene Schwefel wird in einem Luftstrome verbrannt und die Gase aus der Flasche *a*, welche ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure enthält, mit salpetrigen Dämpfen beladen. Das Gasgemisch tritt dann in den grossen Kolben, in welchen ebenfalls aus *b* Wasserdampf eingeblasen wird. Die Röhre *c* dient zur Unterhaltung des Luftstromes, welcher durch einen Aspirator erzeugt wird. Indem man den Luftstrom beliebig verstärkt oder vermindert und so die Menge des ein-

Fig. 134.



tretenden Dioxyds vergrössert oder verkleinert, lässt sich das Auftreten oder Wiederverschwinden rother Dämpfe deutlich zeigen. Lässt man nur sehr wenig Dampf einströmen, so beobachtet man die Bildung weisser Krystalle (Bleikammerkrystalle), welche durch die folgende Reaction entstehen:

$$2\,SO_2 + H_2O + 2\,NO_2 + O = 2\,SO_2\begin{<}{}^{ONO}_{OH}.$$

Lässt man mehr Dampf einströmen, so lösen sie sich, wie oben erklärt, wieder unter Bildung rother Dämpfe auf.

(233) Die Bleikammern, welche jetzt zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt werden, sind viel grösser als die früheren und häufig 30 m lang, 6 bis 10 m breit und gegen 5 m hoch und haben daher einen Rauminhalt von 900 bis 1500 cbm. Sie bestehen aus Bleiplatten, welche ungefähr 35 kg per Quadratmeter wiegen und vermittelst des Knallgasgebläses zusammengelöthet werden. Die Kammer ist von einem Holzgerüst umgeben, an welches die Platten durch angelöthete Bleistreifen befestigt sind (Fig. 135). Gewöhnlich ruht die Kammer auf einem hölzernen oder eisernen Gerüste, und den darunter befindlichen Raum benutzt man zur Aufstellung der Schwefelöfen und Abdampfpfannen. Die Seiten der Kammer und die Decke bestehen aus einem Stücke, welches auf dem Boden ruht, dessen Ränder umgebogen sind, und auf welchem man eine 4 bis 5 cm hohe Wasserschicht, oder besser noch verdünnte Schwefelsäure giesst, um das Entweichen von Gasen zu verhindern.

Die Einrichtung einer Schwefelsäurefabrik wird durch die Figuren 136 und folgende illustrirt. Drei Kammern von der oben erwähnten Grösse, welche in Fig. 136 (a. S. 384) im Horizontalschnitte nach drei verschiedenen Höhen dargestellt sind, ruhen auf eisernen Pfeilern von 3 m Höhe. Fig. 137 (a. S. 386) stellt den Längendurchschnitt der zweiten Kammer nach der Linie DC dar und Fig. 138 (a. S. 388) ist der Verticaldurchschnitt der drei Kammern in der Richtung der Linie AB; wie derselbe zeigt, ist das Dach etwas geneigt, damit der Regen durch Rinnen abfliessen kann.

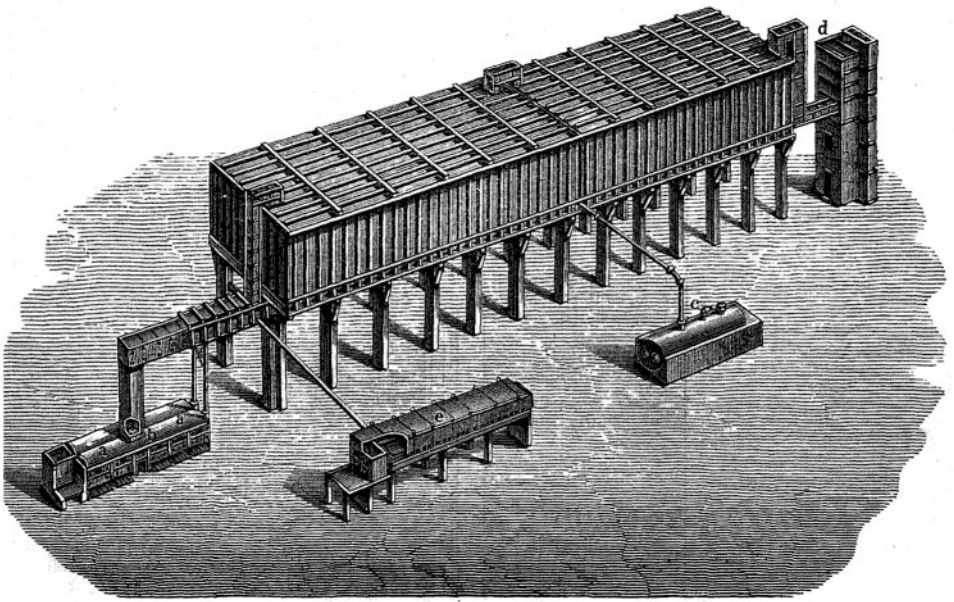
Zur Darstellung der Schwefelsäure benutzt man jetzt fast immer Eisen- oder Kupferkiese; nur für gewisse Zwecke, wenn eine sehr reine Säure erfordert wird, gewinnt man sie aus Schwefel. Die Oefen A', in welchen die Kiese geröstet werden, sind in Fig. 136 im Horizontalschnitte dargestellt, und A, Fig. 136, zeigt einen verticalen Querschnitt.

Die Kiese werden in nicht zu kleinen Stücken in einer dünnen Schicht auf dem Roste des vorher zum Glühen erhitzten Ofens ausgebreitet, wobei sie sich entzünden; in regelmässigen Zwischenräumen werden frische Kiese aufgefüllt, so dass in 24 Stunden 250 bis 300 kg 48procentiger Kiese verbrannt werden und eine constante Zufuhr von Gas statt hat, welche durch ein verschliessbares Luftloch sorgfältig regulirt wird.

(234) Das heisse mit Luft und Stickstoff gemischte Schwefeldioxyd geht aus dem Ofen in den gemeinsamen Canal X, in dem sich mitgerissene feste Theilchen als Flugstaub absetzen und von da durch einen aufrechten Schaft in das untere Ende des Gloverthurmes G', Fig. 138, welcher 14 m hoch ist und von a bis c aus Bleiplatten besteht, welche innen von einem Mantel aus feuerfesten Backsteinen umgeben sind, um sie gegen die heissen Gase zu schützen. Von d bis e ist der Thurm mit Stücken von Feuerstein gefüllt, über welche aus der

oben befindlichen Cisterne *b* ein Strom verdünnter Schwefelsäure rieselt, welcher die heissen trockenen Gase, die eine Temperatur von 340° haben, auf 74° abkühlt und zugleich durch sie concentrirt wird. Aus einer zweiten Cysterne läuft zu gleicher Zeit eine stärkere „nitrirte" Säure durch den Thurm, welche aus dem unten beschriebenen Gay-Lussac-Thurme stammt; dieselbe enthält Oxyde des Stickstoffes, welche in Berührung mit der schwächeren Säure als salpetrige Dämpfe frei werden und so mit den anderen Gasen wieder in die erste Kammer gelangen, in welche sie durch die gusseiserne Röhre *x*, Fig. 136, geführt werden. Da aber die aus der „nitrirten" Säure stammenden salpetrigen

Fig. 135.

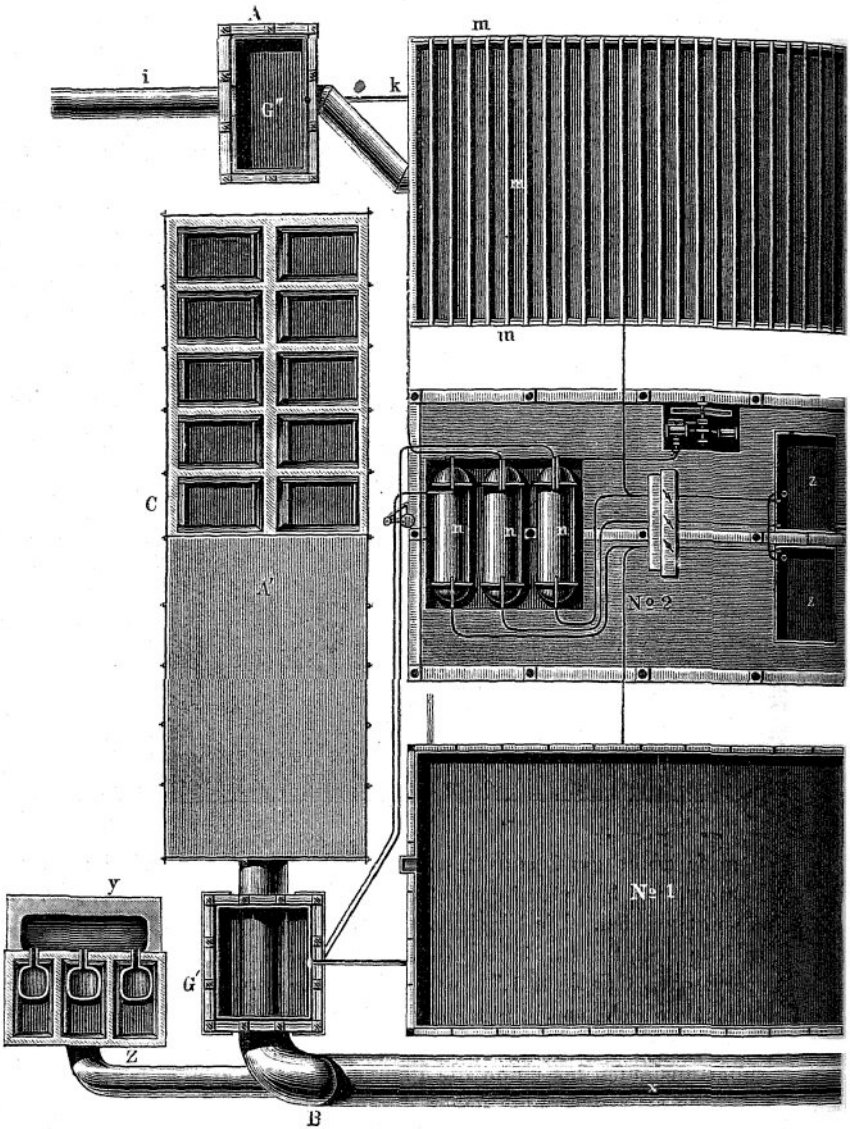


Dämpfe nicht genügend sind, so werden die Gase vorher noch mit Dämpfen von Salpetersäure beladen, welche in drei Pfannen *y*, Fig. 137, erzeugt werden. Die Einrichtung derselben ist in Fig. 139 dargestellt. In jede bringt man 13,5 kg Chilisalpeter und 15 kg Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,75 und erhitzt sie durch das Feuer der Kiesöfen, über welchen sie auf einer Brücke von Ziegelsteinen stehen. Die Zersetzung dauert zwei Stunden, worauf man das geschmolzene Natriumsulfat auslaufen lässt und die Pfannen aufs Neue füllt.

Die sauren Dämpfe gehen durch die eiserne Röhre *z*, Fig. 136, in den langen Hauptcanal und kommen da mit den Gasen aus dem Gloverthurme zusammen. Die Salpetersäure wird dann durch das Schwefeldioxyd zu niederen Oxyden des Stickstoffes reducirt. Das so erhaltene

Gasgemisch tritt dann am hinteren Ende der Kammer ein, in welche zugleich durch die Röhren *ss*, Fig. 137, Dampf eingeblasen wird. Von der ersten Kammer gehen dann die Gase in die zweite bei *v*, Fig. 138,

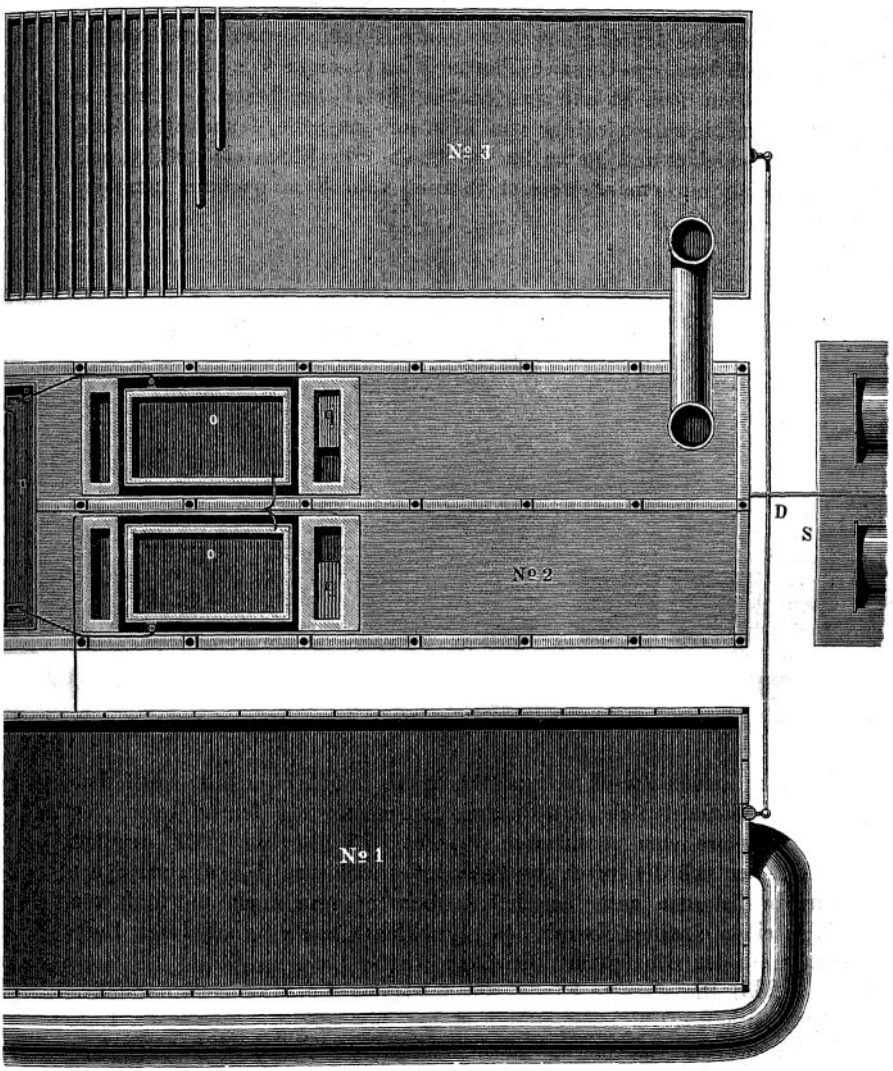
Fig. 136.



Maassstab für Fig. 136 bis 141.

und nachdem sie dieselbe passirt haben, gelangen sie bei *w* in die dritte Kammer, wo, bei richtigem Verlauf des Processes, alles noch vorhandene Schwefeldioxyd in Schwefelsäure verwandelt wird.

Fig. 136.

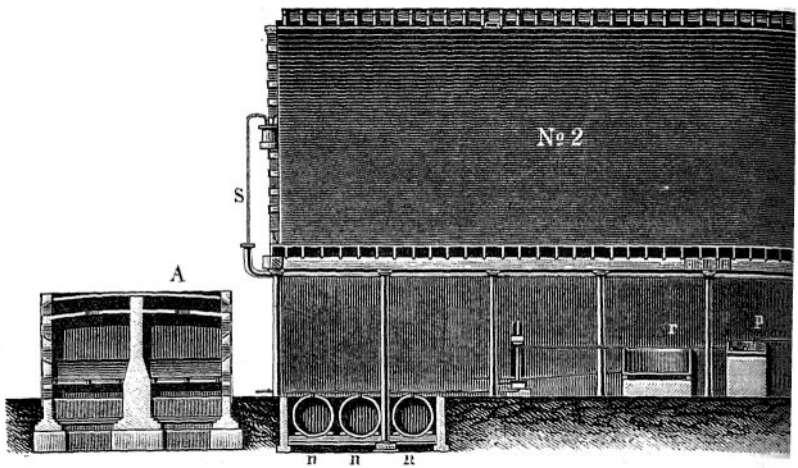


Maassstab für Fig. 136 bis 141.

Den richtigen Gang der Kammern erkennt man daran, dass aus der letzten dunkelgelbe Dämpfe austreten. Zur genauen Regelung des Betriebes bestimmt man sowohl den Gehalt der in die erste Kammer eintretenden Gase an Schwefeldioxyd, als auch den Sauerstoffgehalt der aus der letzten Kammer austretenden Gase.

Ehe das Gasgemisch aus der letzten Kammer in den hohlen Kamin gelangt, welcher den Zug durch das ganze Kammersystem unterhält, hat es erst noch den Gay-Lussac-Thurm G'' zu passiren, Fig. 138 (a. S. 388), welcher 15 m hoch ist und aus starken Bleiplatten besteht. Innen ist der Thurm bis zu einer Höhe von 11 m mit glasirten, feuerfesten Backsteinen bekleidet und bis zu 9 m mit Coaks oder Bimsstein gefüllt; sein Rauminhalt muss mindestens 1 Procent vom Kammerraum betragen,

Fig. 137.



damit er seinen Zweck so vollständig als möglich erfüllt. Auf dem Thurme befindet sich eine Cisterne c, aus der ein feiner Regen von Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,75 über die Coaks träufelt und in der sich die Oxyde des Stickstoffes auflösen. Die nitrirte Säure wird in Cisternen unter der dritten Kammer gesammelt und läuft von da in einen eisernen Kessel, das „Druckfass“, aus dem sie durch Luftdruck auf den Gloverthurm gepumpt wird.

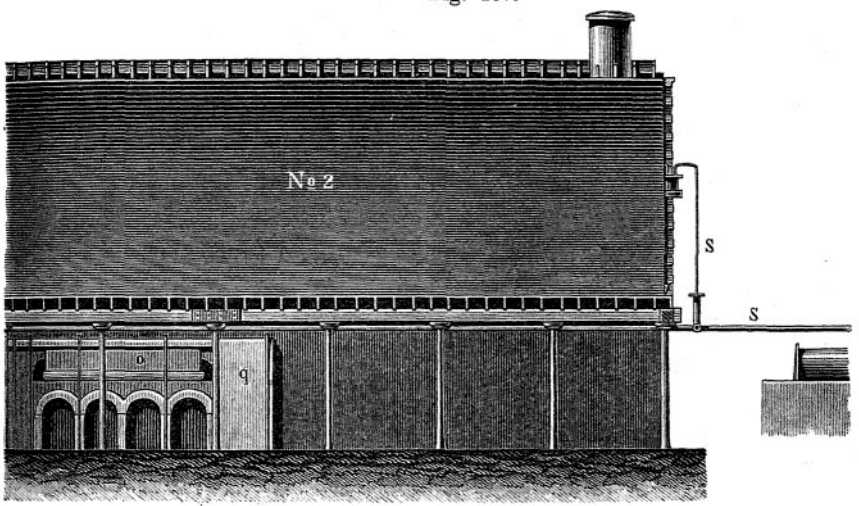
(235) Die stärkste Säure, welche sich in den Kammern darstellen lässt, enthält 64 Proc. H_2SO_4 und hat das specifische Gewicht 1,55. Der Grund, warum man sie nicht concentrirter erhalten kann, ist der, dass eine stärkere Säure die Oxyde des Stickstoffes auflöst und dieselben dadurch der Einwirkung auf das Schwefeldioxyd entzieht.

Die weitere Concentration erfolgt daher zunächst in Bleipfannen o, Fig. 136 und 137, über welche die heisse Luft des Ofens q geleitet

wird, und, indem dieselbe über die Oberfläche der Säure spielt, die Säure auf 77 Proc. concentrirt, worauf die heisse Säure in die von kaltem Wasser umgebene Bleicisterne *p* abgelassen wird; von da geht sie in die zur Aufbewahrung bestimmte Cisterne *r*. Diese Pfannensäure, welche das specifische Gewicht 1,75 hat, ist durch während des Eindampfens hineingefallenen organischen Flugstaub braun gefärbt und wird braunes Vitriolöl genannt. In einigen Fabriken besorgt man die Hauptconcentration im Gloverthurme und braucht daher nur kleinere Pfannen.

In Bleigefässen lässt sich die Säure nicht weiter concentriren, da eine stärkere Säure beim Sieden das Blei rasch angreift, und die weitere Concentration muss daher in Glas- oder Platingefässen bewerkstelligt werden.

Fig. 137.



(236) Die Einrichtung eines Platinapparates, welcher von Johnson, Matthey & Co. in London angefertigt wird, zeigt Fig. 140 (a. S. 390).

Der Kessel *A* besteht aus Platinplatten, welche mit dem Knallgasgebläse zusammengelöthet sind, und ruht auf dem eisernen Ringe *C*. Die Kammersäure läuft durch den Hahn durch ein Platinrohr auf den erhitzten, dicken Boden des Kessels, wo sie rasch concentrirt wird, während der Wasserdampf durch das Rohr *L* entweicht. Sowie die concentrirte Säure das Niveau des Trichters *D* erreicht hat, fängt sie an, abzufliessen und gelangt in das Platingefäss *F*, um welches ein Strom kalten Wassers fliesst. Wenn dasselbe gefüllt ist, so läuft sie durch die Heberröhre in das ebenfalls durch Wasser gekühlte Steingutgefäss *H* und gelangt von da durch den Heber *I*, der aus Blei oder Steingut besteht, nach *K*, von wo sie in die Schwefelsäureballons abgelassen wird.

Der Process geht ununterbrochen voran, wenn man die Pfannensäure fortwährend im richtigen Verhältnisse nachfliessen lässt, und

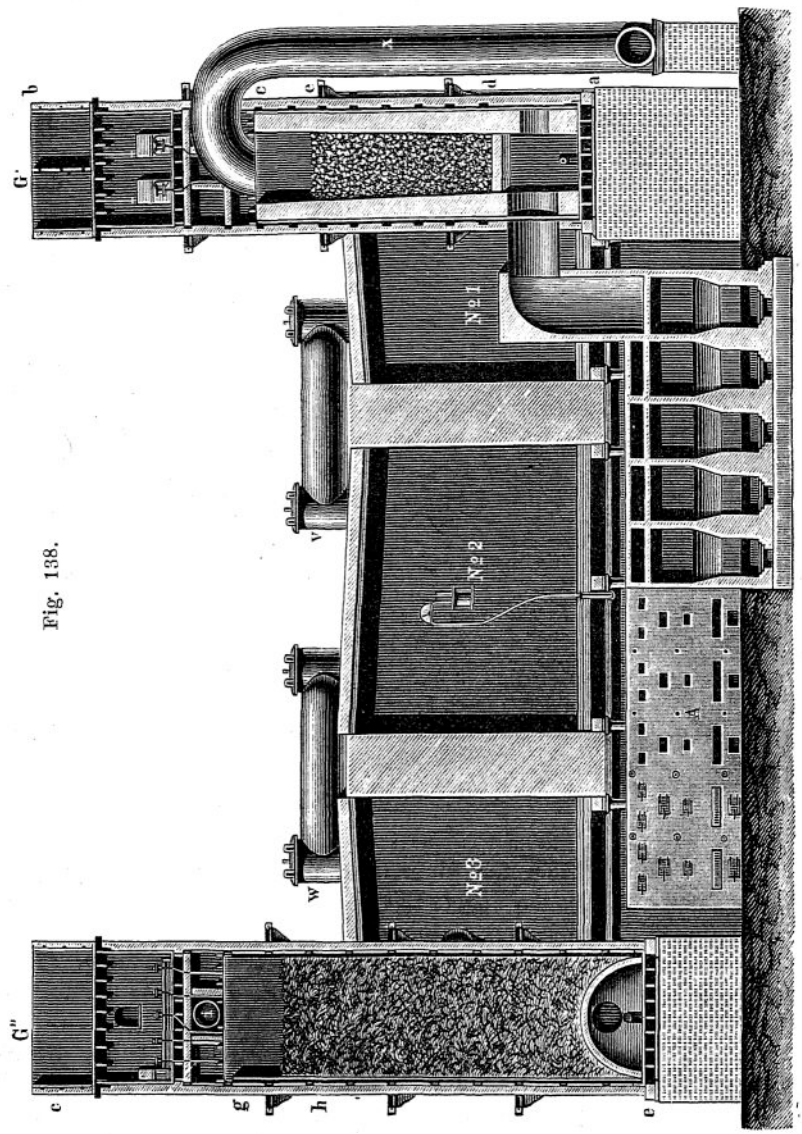


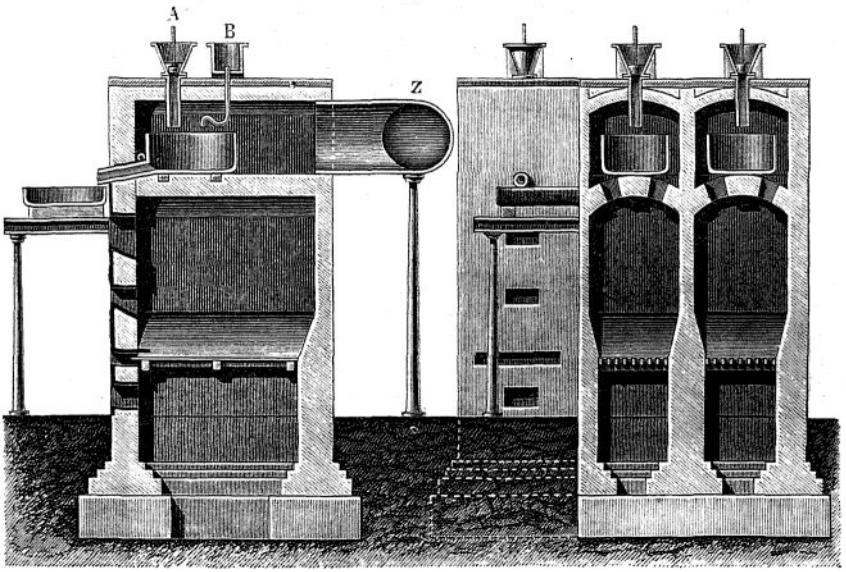
Fig. 138.

man kann mit einem Kessel, welcher 13000 bis 14000 Mark kostet, in einem Tage 2000 kg concentrirte Säure darstellen.

Johnson und Matthey haben einen verbesserten Concentrationsapparat (System Prentice) eingeführt, durch welchen die grossen und

kostspieligen Bleipfannen ersetzt werden, welche eine fortwährende Ausbesserung erfordern und durch welche die Säure stark bleihaltig wird. Dieser neue Apparat ist in Fig. 141 (a. S. 391) dargestellt. *AA* sind offene Platinpfannen, deren Boden, wie die Zeichnung zeigt, wellenförmig gefurcht ist; die Form vereinigt mit grosser Stärke eine grosse Oberfläche, die Verdampfung geht daher rasch und mit einer bedeutenden Ersparniss an Brennmaterial vor sich. In diesen Platinpfannen, von denen man je nach der Grösse des Betriebes eine kleinere oder grössere Zahl anwendet, wird die Kammersäure auf 78 bis 80 Proc. concentrirt und läuft dann in den Platinkessel *B*, dessen Boden ebenso gefurcht ist wie der der Pfannen, und die vollständig

Fig. 139.



concentrirte Säure fliesst dann durch den Kühlapparat *D*, welcher aus Platin besteht und mit einem doppelten, auf der Zeichnung nicht dargestellten Bleimantel umgeben ist, durch den kaltes Wasser circulirt, in die Glasballons.

Die letzte Verbesserung an Platinpfannen (*A*) ergiebt sich aus Fig. 142 (a. S. 392).

Zu den neueren Concentrationsapparaten gehört ferner das System Deplace, welches aus zwei geschlossenen Platinkesseln von 150 cm Länge und 50 cm Breite, zwei Helmen, zwei Destillationskühlern, einem Verbindungsrohre, einem Auslaufrohre, einem Auslaufbecher und einem Säurekühler besteht. Aus den Fig. 143 und 144 (a. S. 392) ergeben sich die Construction von Helm und Boden der Kessel und

aus Fig. 145 (a. S. 392) die des Kühlers. Fig. 146 zeigt eine Totalansicht des Systems Deplace.

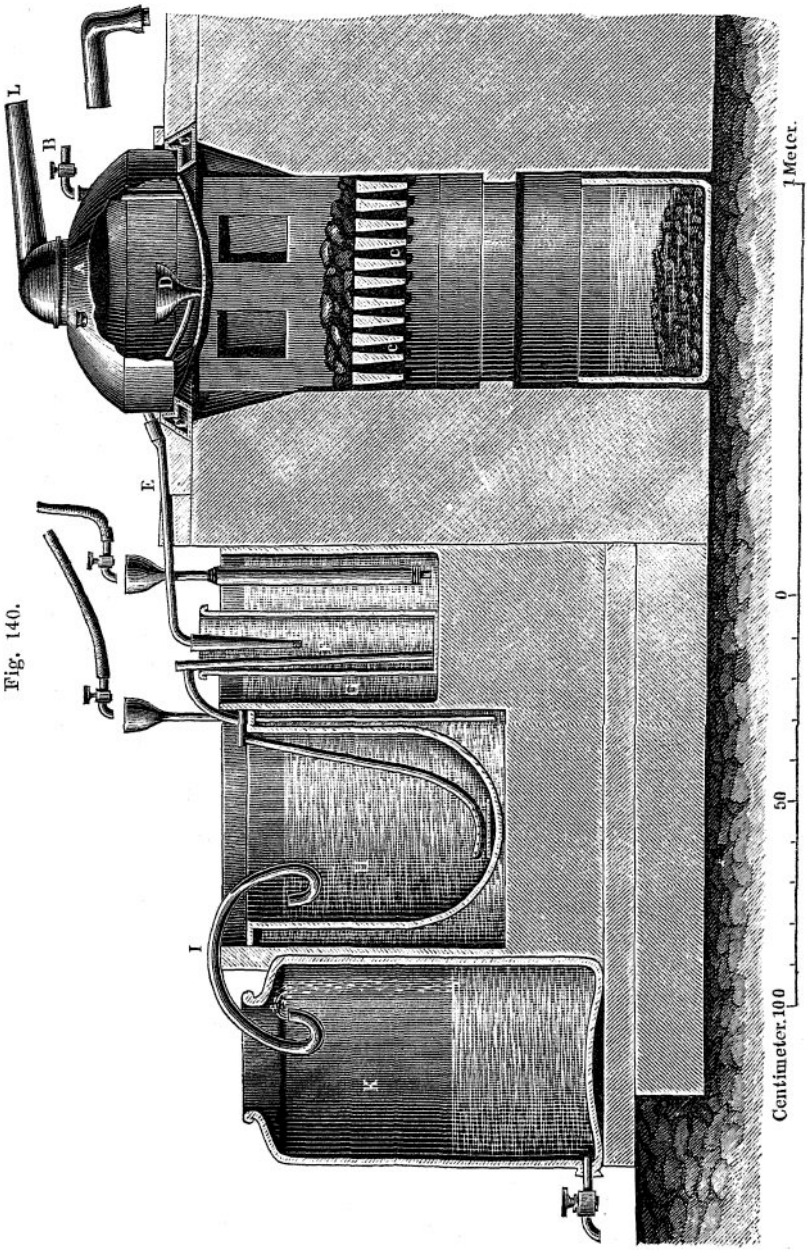


Fig. 140.

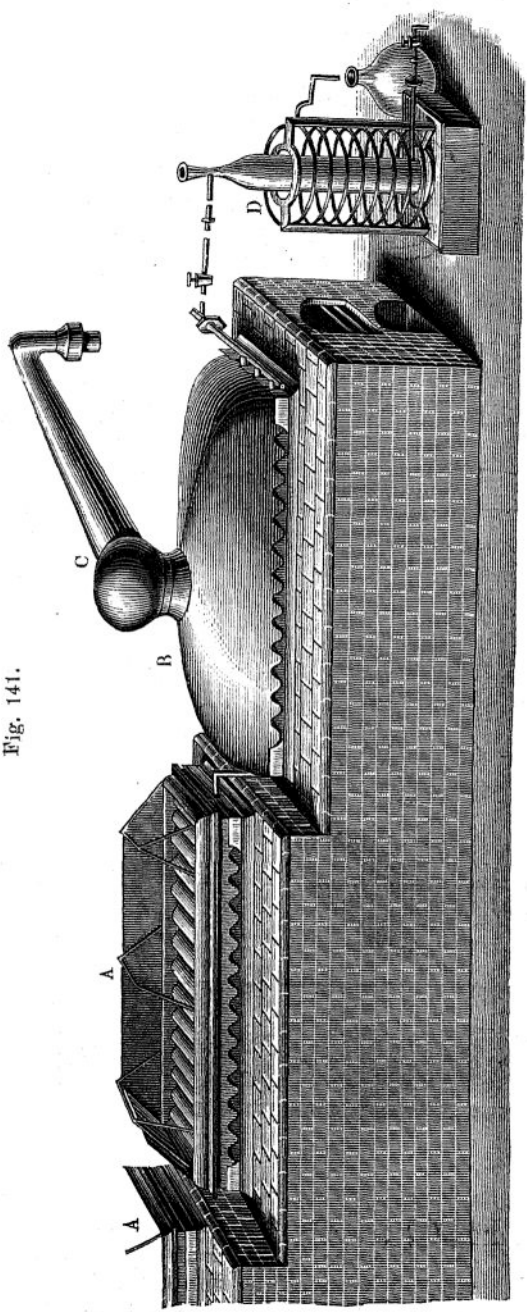


Fig. 141.

Das System Faure und Kessler unterscheidet sich von den oben beschriebenen Apparaten dadurch, dass, zum Concentriren der Säure, runde Schalen mit Säureverschluss, zur Aufnahme der Bleihaube, benutzt werden. Die Form der Schale ist aus Fig. 147 (a. S. 393) und die Anordnung mit Bleihelm (Patent Chemische Fabrik „Rhenania“ in Aachen) aus Fig. 148 (a. S. 394) ersichtlich.

Im Jahre 1891 nahm W. C. Heraeus in Hanau ein Patent zur Vergoldung von Platinblech, zwecks Herstellung von Säureconcentratoren (Nr. 63591, Cl. 48). Der Patentanspruch lautet auf Vergoldung von Platinblech in der Weise, dass Gold auf der erhitzten Oberfläche des Platins bis zum Zerfliessen erwärmt oder auf diese aufgegossen wird, worauf das vergoldete Blech zu geringerer Stärke ausgewalzt werden kann. Die nach diesem Verfahren hergestellten Apparate bestehen, beispiels-

weise beim System Deplace, Fig. 144, bis zu den Punkten aa' aus einer Platte, bestehend aus 0,3 mm Platin und 0,2 mm Gold; auf diese

Fig. 142.

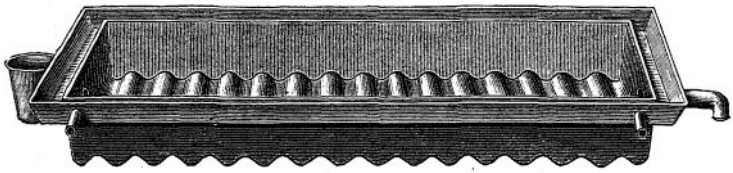


Fig. 143.

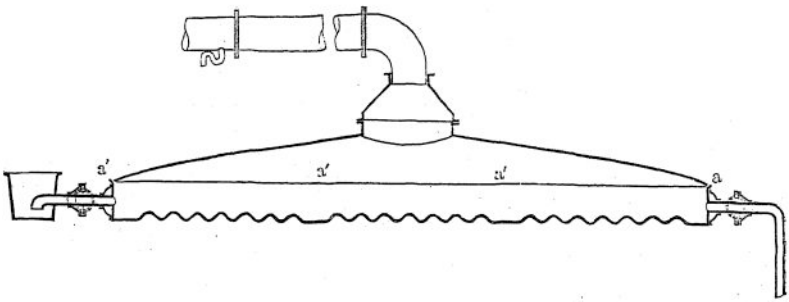


Fig. 144.

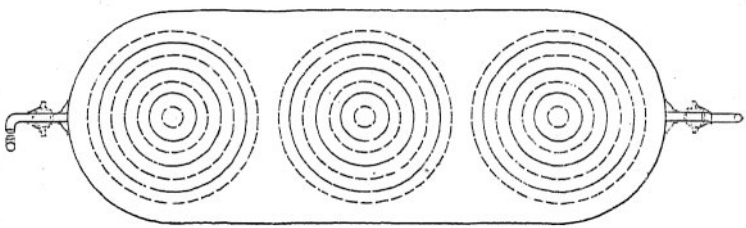
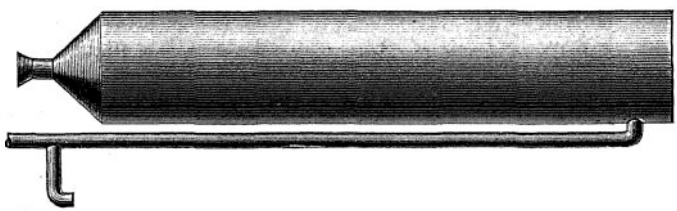


Fig. 145.



ist der Obertheil, eine Platte von 0,35 mm Platin und 0,05 mm Gold, aufgelöthet. Einlaufbecher, Verbindungs- und Auslaufrohre sind ebenfalls aus Platingoldblech hergestellt, während die Destillatkühler, sowie Säurekühler nur aus Platin bestehen. Der Vortheil dieser Platin-

goldbleche, gegenüber reinem Platinblech, liegt in der geringen Abnutzung durch Lösung, welche letztere mit der Concentration der Säure zunimmt. So beträgt die Abnutzung, bei Anwendung von reinem Platin, bei Herstellung von:

Fig. 146.

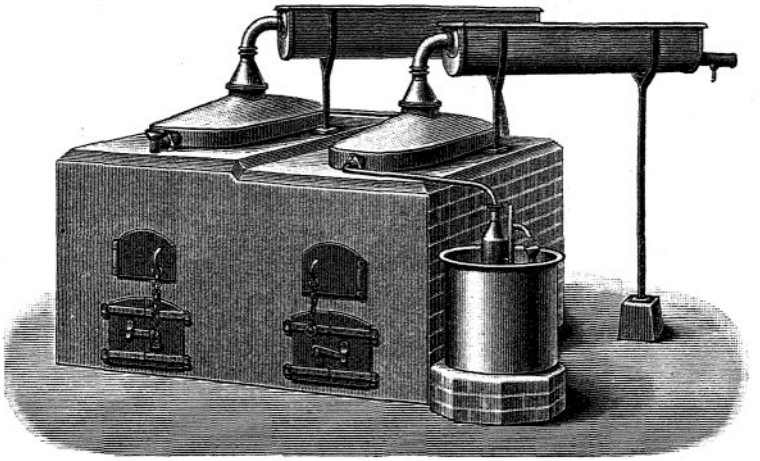
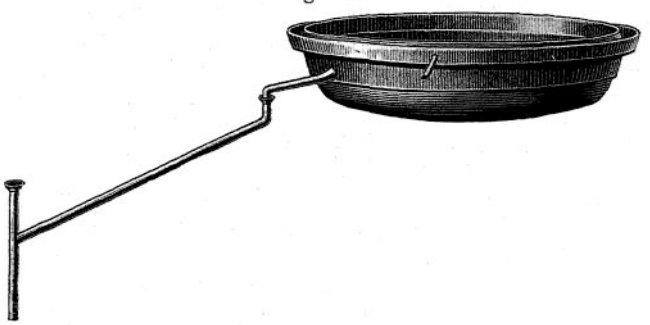


Fig. 147.



92—93 proc. Säure durchschnittlich 0,3 g Platin pro 100 kg Säure
94 „ „ „ 0,5 g „ „ „ „
96 „ „ „ 1,5 g „ „ „ „
97 „ „ „ 2,0—2,5 „ „ „ „
98 „ „ „ 4,0 g „ „ „ „

während bei Anwendung von Platingoldapparaten der Gewichtsverlust bei

92—93 proc. Säure sich auf 0,01 g Platin
96—98 „ „ „ „ 0,05 g „

pro 100 kg Schwefelsäure beziffert.

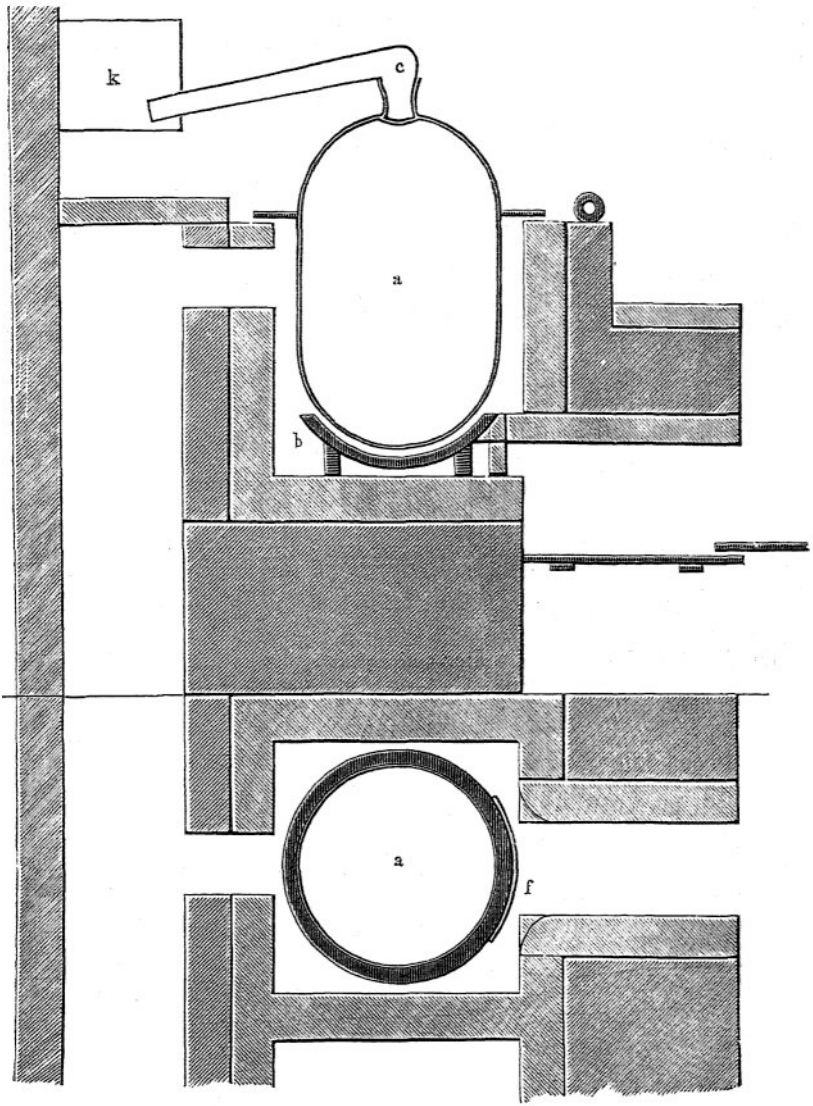
Derartige Platingoldapparate sind bereits in einer grossen Anzahl europäischer und amerikanischer Fabriken in Anwendung.

Fig. 148.

(237) In mehreren englischen Fabriken wird die Säure nicht in Platingefässen, sondern in Glasgefässen concentrirt. Die dazu benutzten Retorten *a*, Fig. 149, sind aus dünnem Glase sehr gleichmässig geblasen und etwa 1 m hoch und 0,56 m im Durchmesser. Sie ruhen in einem viereckigen Ofen, der im oberen Theile der Fig. 150 im Aufriss und im unteren im Grundriss dargestellt ist, auf einem flachen eisernen Sandbade *b*, und werden vom Feuer so umspült, dass die Flamme das Glas nicht berührt, was durch die runde, aus feuerfestem Thon bestehende Platte *f* verhindert wird. Auf die Retorten wird ein Glashelm *c* lose aufgesetzt, durch dessen Röhre der Wasserdampf nach dem Kamin geführt wird. Um die Retorten zu füllen, lässt man die in den Kammern *AAA*, Fig. 150 (a. S. 396) eingedampfte Säure durch die Bleiröhren *BBB* auslaufen, von wo sie in die aufrecht stehenden Röhren *dd*, Fig. 151 (a. S. 396), steigt, welche dann umgebogen werden, so dass die Säure in die Retorten fliesst. Mit den drei Bleipfannen kann man zwei solcher „Rectificationshäuser“,

Fig. 150, deren jedes 24 Retorten enthält, in Arbeit halten und in jedem derselben 5000 kg Säure vom specifischen Gewicht 1,84 dar-

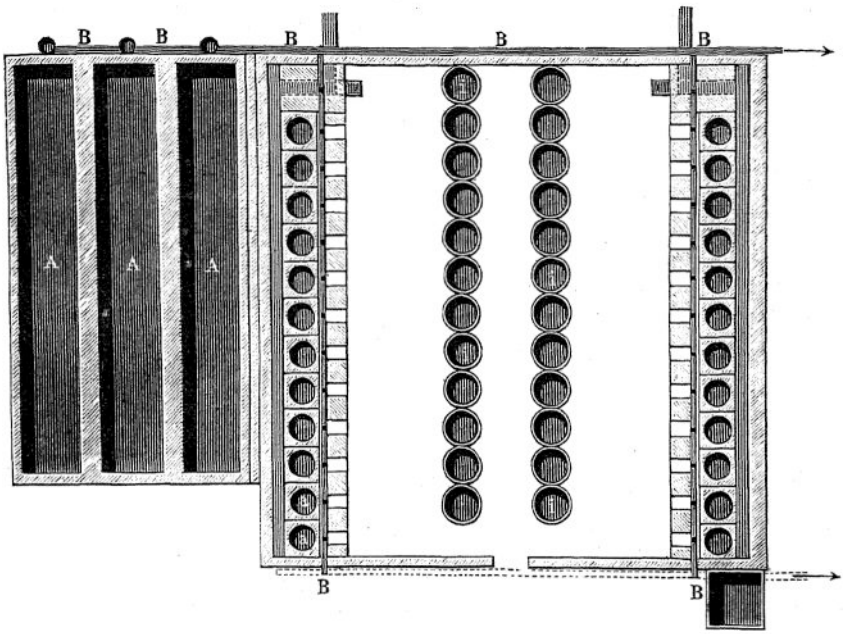
Fig. 149.



stellen. Die concentrirte Säure lässt man über Nacht abkühlen, dieselbe wird dann durch einen Bleiheber in die Kühltöpfe *i i* abgezogen, von wo sie, wenn sie ganz erkaltet, in die Ballons gefüllt wird.

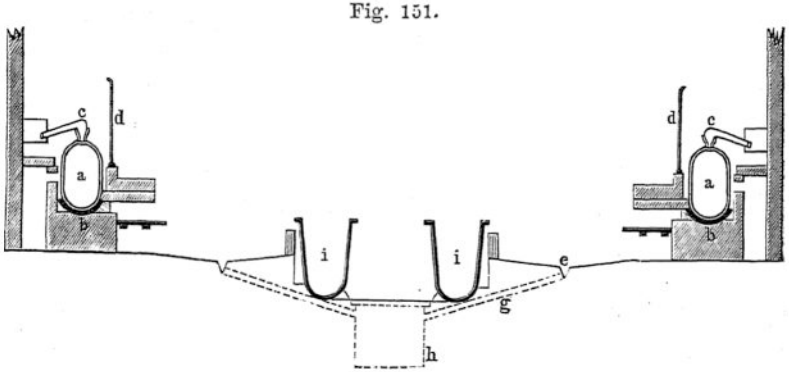
Die noch warmen Retorten werden, wenn die concentrirte Säure ausgelaufen ist, sogleich wieder mit der warmen Kammersäure gefüllt

Fig. 150.



und diese, wie angegeben, weiter concentrirt. Es kommt natürlich nicht selten vor, dass eine Retorte platzt; die Säure läuft dann auf dem

Fig. 151.

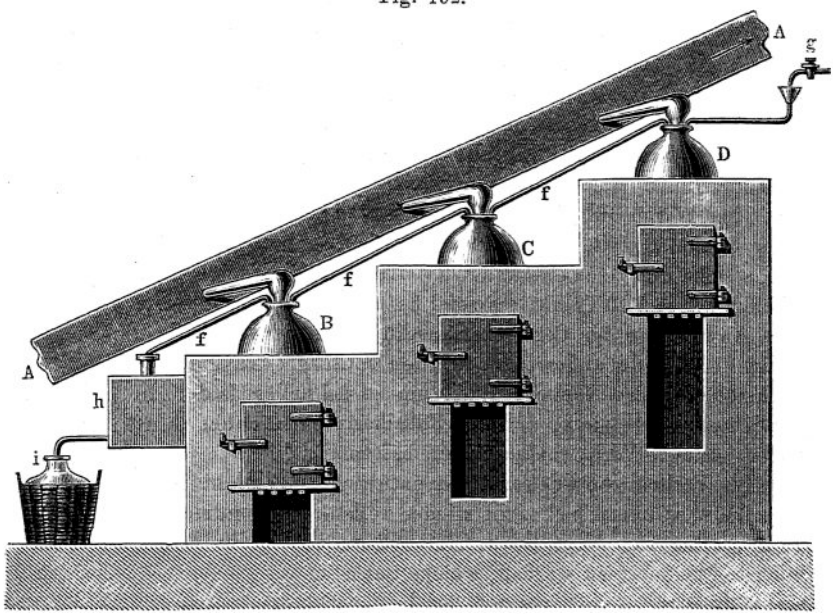


geneigten Boden in die Rinne *e* und von da durch die Bleiröhre *g*, in die Cisterne *h*.

Um die Concentration der Schwefelsäure in Glasretorten continuirlich zu machen, ist die folgende Abänderung des eben beschriebenen

Verfahrens in einigen Fabriken eingeführt worden. Es werden drei Retorten, wie Fig. 152 zeigt, über einander angebracht und ihre Mündungen mit dem Zugcanal *AA* verbunden. Die Schwefelsäure wird dann durch Eindampfen concentrirt, und sobald die in *B* befindliche das specifische Gewicht 1,84 erlangt hat, verbindet man die Retorten durch die Heber *fff*, lässt durch den Hahn *g* Kammersäure vom specifischen Gewicht 1,74 und der Temperatur 150° einfliessen, welche, wenn sie in *B* anlangt, die gehörige Concentration erlangt, und durch das Kühlgefäss *h* in die Korbflasche *i* abfliesst.

Fig. 152.



(238) Der Theorie nach sollten für je 100 Theile Schwefel 305,9 Theile reine Schwefelsäure erhalten werden. Diese Ausbeute wird aber in der Praxis niemals erzielt, und zwar aus verschiedenen Gründen. Erstens sind Verluste ganz unvermeidlich, wenn man es mit so colossalen Mengen von Gasen zu thun hat. Ferner bleibt bei dem Rösten der Kiese immer eine kleine Menge von Schwefel im Rückstande — im Durchschnitt 3 Proc. —, welche Menge man bei der Berechnung der Ausbeute in Abzug bringt, und endlich entweicht etwas Schwefelsäure beim Eindampfen in den Bleipfannen.

Im Durchschnitt kann man auf je 100 Theile Schwefel eine Ausbeute von 290 Theilen Schwefelsäure rechnen, oder es gehen etwa 5 Proc. Schwefel verloren, von dem nur ein geringer Theil in die Luft entweicht. Bei sorgfältigem Betriebe und unter Anwendung der neue-

sten Verbesserungen erzielen englische wie deutsche Fabriken eine Ausbeute bis zu 300 Theilen; wo aber nachlässig gearbeitet wird, finden viel grössere Verluste statt. So giebt Dr. R. Angus Smith in seinem Bericht für 1871 an, dass, während bei einigen Fabriken ein Entweichen von Schwefelsäure in die Luft nicht nachweisbar war, 23 andere auf diese Weise 7,6 Proc. und vier derselben sogar 20 Proc. Schwefelsäure verloren. In einem Falle entwichen jede Stunde 36 kg Schwefelsäure in die Luft, und Smith sagt daher: „Solche Thatsachen beweisen, dass das von den Fabrikanten so häufig gebrauchte Argument, dass sie die Säure gebrauchen, und es daher in ihrem Interesse liegt, sie so weit als möglich zu condensiren und zu behalten, ganz hinfällig ist. Viele derselben wissen ganz gut, dass sie bedeutende Mengen verlieren; aber sie sagen sich, dass es sich bezahlt, mit einem gewissen Verluste zu arbeiten, statt grosse Kammern zu bauen, in welchen die Condensation möglichst vollständig ist."

Der Verbrauch an Chilisalpeter wechselt ebenfalls, selbst in den besten Fabriken, je nach der Einrichtung und dem Betriebe, und hängt zum Theil davon ab, wie schnell die im Gay-Lussac-Thurm condensirten Stickstoffoxyde wieder in den Betrieb gebracht werden. Fabriken, welche den Glover- und Gay-Lussac-Thurm gebrauchen, verarbeiten für je 100 Theile Schwefel 3,5 bis 6,5 Theile Salpeter, während ohne Anwendung der Condensationsthürme 8 bis 10 Theile und selbst 12 bis 13 Theile angewendet werden müssen. Je mehr Oxyde des Stickstoffes in der Kammer sind, um so schneller findet die Bildung der Schwefelsäure statt, und der Fabrikant muss daher selbst herausfinden, welches Verhältniss sich am besten bezahlt.

Ein Verlust von Stickoxyd ist natürlich auch nicht zu vermeiden; dasselbe wird zum Theil nicht wieder vollständig condensirt, und zum Theil erscheint es durch Schwefeldioxyd zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reducirt zu werden, welche natürlich entweichen, da sie sich nicht direct mit dem Sauerstoff der Luft verbinden.

Um 100 Theile Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, braucht man ungefähr 210 Theile Wasser in Form von Dampf, welcher zu seiner Herstellung viel Brennmaterial erfordert. H. Sprengel hat die Verbesserung eingeführt, statt Dampf in die Kammern einzuleiten, in dieselben Wasser in sehr fein vertheiltem Zustande als Wasserstaub einzuspritzen.

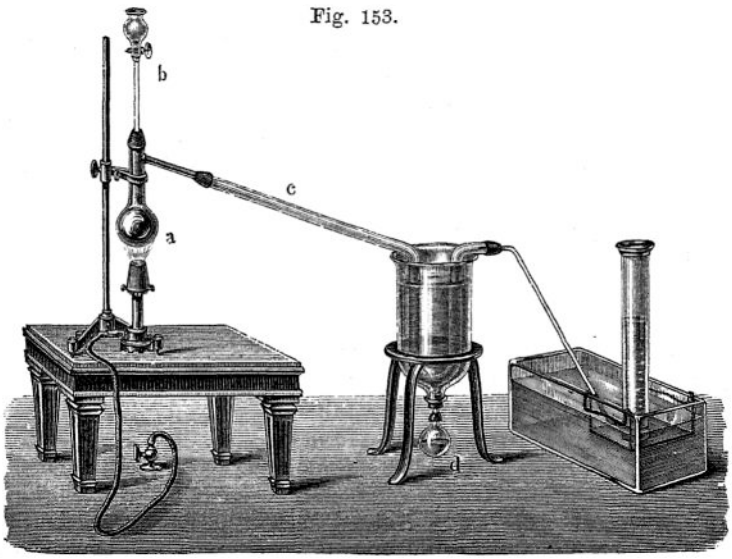
Die im Handel vorkommende Schwefelsäure enthält immer mehr oder weniger Wasser, da sie in den Fabriken nie vollständig concentrirt wird; ausserdem ist sie stets durch Bleisulfat, $PbSO_4$, verunreinigt und enthält gewöhnlich auch Salpetersäure oder Oxyde des Stickstoffes und Arsen, welches aus den Kiesen stammt.

(239) Um reine Schwefelsäure darzustellen, destillirt man in einer Retorte ein Drittel ab, wechselt dann die Vorlage und destillirt nicht ganz zur Trockne. Dabei tritt häufig ein heftiges, stossweises Kochen

ein, indem sich bei einer gewissen Concentration Bleisulfat auf dem Boden der Retorte ausscheidet. Ein Zusatz von Platinschnitzeln oder Platindraht mildert dasselbe, aber beseitigt es nicht ganz. Besser ist es, nicht den Boden, sondern nur die Seiten der Retorte zu erhitzen, oder, wenn das Stossen anfängt, lässt man etwas erhalten und giesst dann die klare Säure von dem Bodensatze in eine andere Retorte ab.

Die durch Destillation gereinigte Säure enthält etwa noch $1^1/_2$ Proc. Wasser, welches sich durch Kochen nicht entfernen lässt. Kühlt man sie aber ab, so scheidet sich die wasserfreie Säure in Krystallen aus, welche bei 10,5° schmelzen; die einmal geschmolzene Säure bleibt beim Erkalten gewöhnlich längere Zeit flüssig und erstarrt nicht, wenn man

Fig. 153.



sie schüttelt, aber wohl, wenn man eine kleine Menge krystallisirter Säure zusetzt, wobei die Temperatur auf 10,5° steigt. Das specifische Gewicht der flüssigen, reinen Säure ist 1,837 bei 15°, verglichen mit Wasser von 4°.

Wenn die wasserfreie Schwefelsäure erhitzt wird, so fängt sie über 30° an zu rauchen, indem sie beginnt, in Wasser und Trioxyd zu zerfallen. Diese Zersetzung nimmt mit der Temperatur zu, bei 338° kocht sie, und dabei geht so viel Trioxyd weg, dass der Rückstand 98,4 bis 98,8 Proc. wasserfreie Schwefelsäure enthält und nun ohne weitere Zersetzung siedet (Marignac, Roscoe). Dieser Punkt wird immer erreicht, einerlei, ob man eine verdünnte Säure destillirt, oder eine solche, welche Trioxyd in Lösung hält.

Der Dampf der Schwefelsäure zerfällt beim weiteren Erhitzen vollständig in Wasser und Trioxyd. Nach Deville und Troost hat

der Dampf bei 440° das Volumgewicht 25, während für ein Gemisch gleicher Raumtheile Wasserdampfes und Schwefeltrioxydes sich das Volumgewicht zu $\frac{17{,}96 + 79{,}86}{4} = 24{,}45$ berechnet. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt das gebildete Trioxyd weiter in Sauerstoff und Schwefeldioxyd. Diese Zersetzung lässt sich leicht zeigen, wenn man concentrirte Schwefelsäure in ein mit Bimssteinstücken gefülltes, glühendes Platinkölbchen *a*, Fig. 153 (a. v. S.), tropfen lässt; die gebildeten Gase gehen durch die lange Röhre *c*, deren unterer Theil U-förmig gebogen und im Wasser abgekühlt ist, um die überschüssige Schwefelsäure zu verdichten, die sich im Kölbchen *d* ansammelt, während das Gasgemisch über verdünnter Natronlauge aufgefangen wird, welche das Schwefeldioxyd aufnimmt, und der Cylinder sich mit reinem Sauerstoff füllt (Hofmann).

(240) Wenn Schwefelsäure mit Wasser gemischt wird, so tritt heftige Erhitzung ein und es findet eine bedeutende Contraction statt. Die Menge von Wärme, welche sich beim Zusammenbringen von Schwefelsäure und Wasser entwickelt, ist von Thomson[1]) genau bestimmt worden. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

x	$H_2SO_4 + x\,H_2O$	x	$H_2SO_4 + x\,H_2O$
1	6272 cal.	49	16676 cal.
2	9364 „	99	16850 „
3	11108 „	199	17056 „
5	13082 „	499	17304 „
9	14940 „	799	17632 „
19	16248 „	1599	18848 „

Während also das erste Molecül Wasser 6272 Wärmeeinheiten entwickelt oder etwa ein Drittel und die zwei ersten zusammen etwa die Hälfte der ganzen Wärmemenge, welche ein Molecül Schwefelsäure bei sehr starker Verdünnung zu entwickeln im Stande ist, nimmt bei weiterem Zusatze von Wasser die Wärmeentwickelung nur langsam zu, scheint aber erst bei einer unendlich grossen Wassermenge ein Maximum zu errreichen.

Wenn man ein Gemisch von gleichen Molecülen der Säure und Wasser abkühlt, so erstarrt es zu säulenförmigen Krystallen, welche die Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$ haben und bei 7,5° schmelzen (Pierre und Puchot).

Da die Schwefelsäure sich so begierig mit Wasser verbindet, so wird sie vom Chemiker häufig als Trockenmittel angewendet. Um Gase damit zu trocknen, leitet man sie durch Röhren, welche mit mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein angefüllt sind. Zum Trocknen von

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 496.

Schwefelwasserstoff kann sie jedoch nicht gebraucht werden, da sie unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird:

$$H_2SO_4 + H_2S = SO_2 + 2H_2O + S_2.$$

Um feste Körper zu trocknen oder um Flüssigkeiten zu concentriren, bedient man sich ebenfalls der Schwefelsäure, namentlich in solchen Fällen, wo bei Anwendung einer höheren Temperatur Zersetzungen zu befürchten sind.

Viele organische Körper werden durch Schwefelsäure zersetzt, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht. Wird Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, damit erwärmt, so zerfällt sie in Kohlendioxyd, CO_2, Kohlenoxyd, CO, und Wasser; Alkohol, C_2H_6O, wird durch die Säure in Aethylengas, C_2H_4, und Wasser zerlegt. Holz, Zucker und andere Körper werden durch Schwefelsäure verkohlt, indem sie denselben Wasserstoff und Sauerstoff entzieht und damit Wasser bildet.

(241) Die Salze der Schwefelsäure werden Sulfate genannt und bilden, da die Säure zweibasisch ist, wie die schweflige Säure, zwei Reihen, normale Salze, wie Na_2SO_4, $CuSO_4$, und saure Salze, wie $HNaSO_4$. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser und krystallisiren gut. Calciumsulfat ist sehr schwer löslich und noch viel schwerer löslich sind die Sulfate des Bleies und Strontiums, während Baryumsulfat unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist. Man benutzt daher lösliche Baryumsalze, gewöhnlich Baryumchlorid, um Schwefelsäure oder Sulfate in einer Lösung nachzuweisen. Sind dieselben vorhanden, so bringt das Baryumsalz einen schweren, weissen Niederschlag hervor, welcher in verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

Um freie Schwefelsäure neben Sulfaten nachzuweisen, wie im Essig, der damit zuweilen verfälscht wird, verdampft man die Flüssigkeit auf einem Wasserbade mit etwas Zucker oder Weinsäure. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so erhält man, infolge Abscheidung von Kohlenstoff, einen schwarzen Rückstand.

Freie Schwefelsäure kommt auch in den Gewässern vulcanischer Gegenden vor; wie schon erwähnt, enthalten die vulcanischen Gase Schwefeldioxyd, welches, in Wasser gelöst, allmälig durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. In einer Quelle am Poramo de Ruiz fand Lewy 0,255 Proc. freie Säure und der Rio vinagre am Puracé hat seinen Namen wegen seines durch Schwefelsäure bedingten sauren Geschmackes erhalten. Merkwürdiger Weise kommt freie Schwefelsäure auch in den Speicheldrüsen einiger Mollusken vor; die von *Deleum galea* enthält davon 2,47 Proc. (Bödeker und Troschel.)

Die auf folgender Seite befindliche Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte bei 15° ist von Kolb aufgestellt worden [1]).

[1]) Dingl. polyt. Journ. 209, 268.

Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten H_2SO_4	Grade nach Baumé	Specifisches Gewicht	100 Gewichtstheile enthalten H_2SO_4
0	1,000	0,9	33	1,297	38,8
1	1,007	1,9	34	1,308	40,2
2	1,014	2,8	35	1,320	41,6
3	1,022	3,8	36	1,332	43,0
4	1,029	4,8	37	1,345	44,4
5	1,037	5,8	38	1,357	45,5
6	1,045	6,8	39	1,370	46,9
7	1,052	7,8	40	1,383	48,3
8	1,060	8,8	41	1,397	49,8
9	1,067	9,8	42	1,410	51,2
10	1,075	10,8	43	1,424	52,8
11	1,083	11,9	44	1,438	54,0
12	1,091	13,0	45	1,453	55,4
13	1,100	14,1	46	1,468	56,9
14	1,108	15,2	47	1,483	58,3
15	1,116	16,2	48	1,498	59,6
16	1,125	17,3	49	1,514	61,0
17	1,134	18,5	50	1,530	62,5
18	1,142	19,6	51	1,540	64,0
19	1,152	20,8	52	1,563	65,5
20	1,162	22,2	53	1,580	67,0
21	1,171	23,3	54	1,597	68,6
22	1,180	24,5	55	1,615	70,0
23	1,190	25,8	56	1,634	71,6
24	1,200	27,1	57	1,652	73,2
25	1,210	28,4	58	1,671	74,7
26	1,220	29,6	59	1,691	76,4
27	1,231	31,0	60	1,711	78,1
28	1,241	32,0	61	1,732	79,9
29	1,252	33,4	62	1,753	81,7
30	1,263	34,7	63	1,774	84,1
31	1,274	36,0	64	1,796	86,5
32	1,285	37,4	65	1,819	89,7

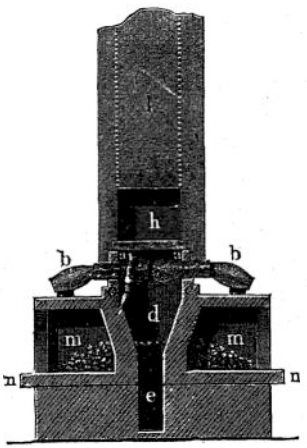
(242) Die rauchende Schwefelsäure, welche früher als englische Schwefelsäure bekannt war, wird auch Nordhäuser Vitriolöl genannt, da sie zuerst in Nordhausen am Harz durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol dargestellt wurde. Wenn Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7\,H_2O$, an der Luft geröstet wird, so entsteht unter Wasseraustritt und Oxydation basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches dann in Thonretorten erhitzt wird, Fig. 154. Der Vorgang, welcher hierbei stattfindet, wurde bereits früher erwähnt:

$$Fe_2S_2O_9 = 2SO_3 + Fe_2O_3.$$

Das Schwefeltrioxyd verbindet sich zum Theil mit dem stets noch vorhandenen Wasser zu Schwefelsäure, in welcher sich der andere Theil des Trioxydes auflöst.

Die rauchende Schwefelsäure wird auf diese Weise hauptsächlich in Böhmen in den Mineralwerken von J. D. Stark fabricirt. Der durch Oxydation von Eisenkiesen sich bildende Eisenvitriol wird ausgelaugt, die Lösung abgedampft und der Rückstand calcinirt, wobei besonders darauf geachtet werden muss, dass der so gebildete „Vitriolstein" möglichst frei von Eisenvitriol sei, indem sonst bei der Destillation Schwefeldioxyd auftritt und dieses Gas einen Theil des leichtflüchtigen Trioxydes mit sich wegführt:

Fig. 154.



$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2.$$

Je vollkommener der Vitriolstein oxydirt ist, um so besser ist die Ausbeute an rauchender Säure, welche zwischen 34 bis 50 Proc. schwankt. In einigen Fabriken wird aus der Lösung erst Eisenvitriol gewonnen und die oxydreiche Mutterlauge auf Vitriolstein verarbeitet.

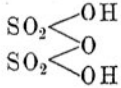
Die rauchende Schwefelsäure wurde früher hauptsächlich zum Auflösen des Indigos benutzt; jetzt wird sie aber in grossen Mengen zur Fabrikation des künstlichen Alizarins angewendet. Hierzu braucht man aber eine an Trioxyd reichere Säure, als die im Handel vorkommende, und eine solche stellen sich die Fabrikanten selbst dar, indem sie die Säure in gusseisernen Retorten erhitzen und das entweichende Schwefeltrioxyd in einem anderen Theile der Säure auffangen, welche in eisernen, vor Luftzutritt vollständig geschützten Vorlagen enthalten ist.

Wie schon unter Schwefeltrioxyd erwähnt ist, bildet sich diese Verbindung auch, wenn man ein Gemisch von Sauerstoff und Schwefeldioxyd über erhitzten Platinschwamm oder platinirten Asbest leitet. Man hat den Vorschlag gemacht, diese Reaction zu benutzen, um gewöhnliche Schwefelsäure im Grofsen darzustellen, indem man das durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Kiesen erhaltene Dioxyd mit Luft gemischt über erhitzten platinirten Asbest leitet und dann dem Gasgemisch das Trioxyd durch Wasser entzieht. Man fand aber bald, dass dieses nicht ausführbar ist, da das Platin bald seine Wirksamkeit verliert. Es beruht dieses darauf, dass sich Schmutz und Staubtheile auf das Metall absetzen; aber zur Darstellung einer stark

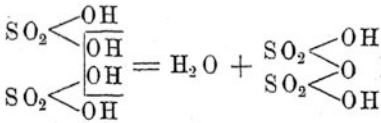
rauchenden Säure ist diese Reaction, wie Winkler gezeigt hat, sehr geeignet[1]). Zu diesem Zwecke wird gewöhnliche Schwefelsäure durch Erhitzen in ein Gemisch von Wasserdampf, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerlegt, dasselbe erst mit Schwefelsäure gewaschen, um Wasser und Staub zu entfernen, und das Gemenge von Dioxyd und Sauerstoff dann durch platinirten Asbest in das Trioxyd verwandelt, welches man durch Schwefelsäure absorbirt.

(243) Die rauchende Schwefelsäure ist, wenn rein, eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit; gewöhnlich ist sie aber durch organische Stoffe braun gefärbt. Sie hat das specifische Gewicht 1,86 bis 1,89 und stösst an der Luft dichte weisse Dämpfe aus, indem flüchtiges Trioxyd entweicht und sich mit dem Wasserdampf zu Schwefelsäure vereinigt.

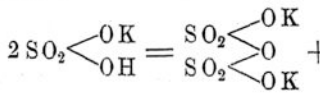
Wird die rauchende Säure abgekühlt, so setzen sich weisse Krystalle, $H_2SO_4 + SO_3$, ab, welche bei 35° schmelzen (Marignac), an der Luft stark rauchen und beim Erhitzen leicht in ihre Bestandtheile zerfallen. Man nennt diese Verbindung Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, da sich von ihr eine Reihe sehr beständiger Salze ableiten. Die Constitution der Säure wird durch die Structurformel



ausgedrückt. Die Säure lässt sich als aus zwei Molekeln Schwefelsäure entstanden auffassen, in welchen zwei Hydroxylgruppen durch zweiwerthigen Sauerstoff ersetzt sind:



Das Kaliumpyrosulfat (Kaliumdisulfat) erhält man, wenn man das saure Kaliumsulfat (Kaliumhydrosulfat) erhitzt, so lange dasselbe noch Wasser verliert.



Das Salz lässt sich auch durch direct aus dem normalen Kaliumsulfat und Schwefeltrioxyd erhalten[2]):

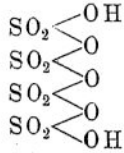
$$K_2SO_4 + SO_3 = K_2S_2O_7.$$

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 218, 128. — [2]) H. Schulze, Ber. deutsch. chem. Gesell. 17, 2705.

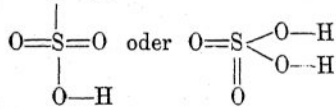
Bei dieser Bildung werden 26000 cal. entwickelt (Berthelot). Löst man das Kaliumpyrosulfat in Wasser, so zerfällt dasselbe unter Bildung von Kaliumhydrosulfat und werden bei diesem Vorgange 8600 cal. entwickelt.

Die schon bei Schwefeltrioxyd erwähnte Verbindung $3SO_3 + SO_4H_2$ ist Tetraschwefelsäure, $H_2S_4O_{13}$, die folgende Constitution hat:



Sie ist eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 8^0 bis 10^0 krystallinisch erstarrt. Ihre Salze, wie Kaliumtetrasulfat, $K_2S_4O_{13}$, entstehen, wenn man normale Sulfate mit überschüssigem Schwefeltrioxyd erwärmt; beim Erhitzen zerfallen sie zunächst in ein Disulfat und Schwefeltrioxyd [1]).

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure bilden ferner die Verbindung $SO_3 + 3H_2SO_4$, eine durchscheinende krystallinische Masse, welche bei 26^0 schmilzt.

Bezüglich der Constitution der Schwefelsäure wurde bereits früher erwähnt, dass in derselben zwei Hydroxylgruppen enthalten und die beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden sind: $SO_2{<}^{OH}_{OH}$. Bei Annahme von zweiwerthigem Schwefel (welche indess aus den bei schwefeliger Säure erörterten Gründen ausgeschlossen ist) würde die Constitution der Säure $HO—\overset{II}{S}—O—O—OH$ und bei Annahme von sechswerthigem Schwefel  sein. Dass die Hydroxylgruppen mit dem Schwefel und nicht mit Sauerstoff verbunden sind, geht zunächst daraus hervor, dass durch Ersatz der Hydroxyle durch Chlor die Verbindung $Cl—SO_2—Cl$ entsteht. Durch Behandeln der letztern mit Kohlenwasserstoffen treten Kohlenwasserstoffreste an die Stelle von Chlor, und es entstehen Verbindungen, analog der Chlorverbindung: $CH_3 — SO_2 — C_2H_5$ und $C_6H_5 — SO_2 — C_6H_5$, es sind dies die Sulfone. Dieselben lassen sich reduciren und gehen alsdann, unter Verlust von Sauerstoff, in Sulfide $CH_3 — S — C_2H_5$ und $C_6H_5 — S — C_6H_5$ über. In diesen Sulfiden muss der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden sein, ebenso wie in der Chlorverbindung das Chlor an den Schwefelsäurerest SO_2.

[1]) Weber, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2497.

Von dem Schwefeltrioxyd leiten sich, durch Eintritt von zwei Hydroxylen an die Stelle von einem Atom Sauerstoff, drei Hydrate ab:

$SO_2(OH)_2 = H_2SO_4$, gewöhnliche (normale Schwefelsäure),

$SO(OH)_4 = H_2SO_4 + H_2O$, Tetrahydroxylschwefelsäure, oder Schwefelsäuredihydrat,

$S(OH)_6 = H_2SO_4 + 2H_2O$, Hexahydroxylschwefelsäure, oder Schwefelsäuretrihydrat, auch Perhydroxylschwefelsäure.

Salze der Tetra- und Hexahydroxylschwefelsäure sind nicht bekannt. Durch Vereinigung derselben mit Hydroxyden entstehen die Salze der gewöhnlichen Schwefelsäure.

Die Tetrahydroxylschwefelsäure entsteht, wenn man zu der normalen Säure etwas Wasser hinzufügt und abkühlt; es scheiden sich glänzende sechsseitige Säulen aus, welche von der flüssigen Säure durch Absaugen auf Thonplatten getrennt werden können. Bei 205° bis 210° zerfällt die Säure, unter Abgabe von Wasser in normale Schwefelsäure.

Mischt man ein Molecül Schwefelsäure mit zwei Molecülen Wasser, so bildet sich, unter starker Contraction (100 Vol. vermindern sich auf 92 Vol.) die Hexahydroxylschwefelsäure. Die Säure soll auch bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, am positiven Pol der Zelle, infolge Concentration der Schwefelsäure entstehen.

Chloride und Bromide der Schwefelsäure.

Chlorsulfonsäure oder Sulfurylhydroxychlorid.

$SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$. Volumgewicht des Dampfes = 58,11.

(244) Man erhält diese Verbindung durch directe Vereinigung von Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd[1]). Zu diesem Zwecke sättigt man zum Schmelzen erwärmte krystallisirte Dischwefelsäure mit Chlorwasserstoff und destillirt das Product ab[2]). Sie entsteht auch durch Destillation eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid:

$$2SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + POCl_3 = 2SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + HPO_3 + HCl.$$

Die Chlorsulfonsäure entsteht folglich in der Weise, dass in der Schwefelsäure eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird. Es ist

---

[1]) Williamson, Proc. Roy. Soc. 7, 11. — [2]) Beckurts und Otto, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 2058.

eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 18° das specifische Gewicht 1,766 hat und bei 152° siedet. Der Dampf zerfällt beim Erhitzen theilweise in Salzsäure und Schwefeltrioxyd. Bei 216° ist das Volumgewicht 32,8, demnach ist die Dissociation fast vollständig (Williams).

Von Wasser wird die Verbindung mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt, und mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sie sich in Dischwefelsäure:

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}O + HCl.$$

Chlorsulfonsäure wirkt direct chlorirend auf leicht chlorirbare Körper; erhitzt man sie mit Schwefel, so entsteht Schwefelmonochlorid; auf Zinn wirkt sie lebhaft unter Bildung von Zinntetrachlorid[1]):

$$4SO_2(OH)Cl + Sn = 2SO_2(OH)_2 + 2SO_2 + SnCl_4.$$

Die Verbindung muss der Schwefelsäure analog constituirt sein: $O=\overset{VI}{S}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ (mit $\|O$); die Structurformel $Cl-\overset{II}{S}-O-OH$ ist aus den früher erwähnten Gründen nicht wahrscheinlich.

Sulfurylchlorid, $SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

Volumgewicht des Dampfes = 67,3.

(245) Regnault erhielt diesen Körper im Jahre 1838, indem er ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Chlor und Schwefeldioxyd dem Sonnenlichte aussetzte. Sulfurylchlorid entsteht auch, wenn man eine Lösung der beiden Gase in wasserfreier Essigsäure stehen lässt; am bequemsten aber erhält man es, wenn man Chlorsulfonsäure in zugeschmolzenen Glasröhren 12 Stunden lang auf 180° erhitzt[2]).

$$2SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 70° siedet, einen stechenden Geruch besitzt und an der Luft raucht. Es hat bei 20° das specifische Gewicht 1,659 und setzt sich mit wenig Wasser in Chlorsulfonsäure und Salzsäure um, mit mehr Wasser aber in Schwefelsäure und Salzsäure:

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2HCl.$$

---

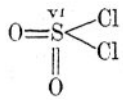
[1]) Heumann u. Köchlin, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 416. — [2]) Behrend, ibid. **8**, 1004.

Beim Erhitzen über 400° zerfällt die Verbindung in Chlor und Schwefeldioxyd [1]).

Schwefel wirkt auf die Verbindung, selbst beim Erhitzen, nicht ein; Zinn wird von derselben nur langsam angegriffen, Arsen und Antimon aber leicht unter Bildung derer Chloride [2]):

$$2\,As + 3\,SO_2Cl_2 = 2\,AsCl_3 + 3\,SO_2.$$

Die Constitution der Verbindung ist der der Chlorsulfonsäure entsprechend:



Disulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$.

Volumgewicht des Dampfes = 107,25.

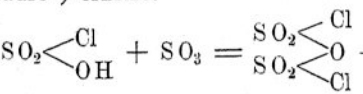
(246). Das Chlorid der Dischwefelsäure erhielt Rose zuerst durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Schwefeltrioxyd [3]):

$$S_2Cl_2 + 3\,SO_3 = S_2O_5Cl_2 + 5\,SO_2.$$

Michaelis stellte dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Schwefeltrioxyd mit Phosphoroxychlorid dar [4]):

$$6\,SO_3 + 2\,POCl_3 = 3\,S_2O_5Cl_2 + P_2O_5.$$

Es entsteht auch durch Vereinigung von Sulfurylchlorid mit Schwefeltrioxyd, sowie, wenn man letzteres mit Kochsalz oder mit Chlorsulfonsäure [5]) erhitzt:



Es ist eine farblose, rauchende, bei 153° siedende Flüssigkeit [6]), welche bei 18° das specifische Gewicht 1,819 hat. Wasser zerlegt es in Schwefelsäure und Salzsäure.

Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$.

(247) Millon stellte diesen Körper durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Schwefel oder Chlorschwefel dar. Am besten gewinnt man ihn, indem man ein Gemisch von Chlorschwefel und Chlorsulfonsäure auf — 13° bis 18° abkühlt und dann die Flüssigkeit mit Chlor sättigt:

$$SO_3HCl + SCl_4 = S_2O_3Cl_4 + HCl.$$

---

[1]) Heumann u. Köchlin, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 602. — [2]) Ibid. **15**, 1736. — [3]) Pogg. Ann. **44**. 291. — [4]) Zeitschr. Ch. [2] **7**, 149. — [5]) Billitz und Heumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 483. — [6]) Konowalow, Compt. rend. **96**, 1059, 1146.

Es ist eine weisse, krystallinische Masse, welche die Nasenschleimhäute stark angreift. In Wasser löst sich der Körper mit zischendem Geräusch, wobei Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure entstehen. In feuchter Luft zerfliesst das Schwefeloxytetrachlorid unter Entweichen von Chlor, Salzsäure und Schwefeldioxyd, während Thionylchlorid und Disulfurylchlorid im Rückstande bleiben. Erhitzt man die Verbindung, so sublimirt ein Theil in eisblumenähnlichen Massen, ein anderer Theil zerfällt in Schwefeldioxyd, Chlor, Thionylchlorid und Disulfurylchlorid. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verflüssigt sich der Körper unter Bildung von Thionyl- und Sulfurylchlorid:

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Sulfurylbromid, $SO_2\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$.

Brom vereinigt sich im Sonnenlichte langsam mit Schwefeldioxyd zu einer weissen, flüchtigen Krystallmasse, welche, mit Silberoxyd erhitzt, Schwefeltrioxyd bildet[1]):

$$SO_2Br_2 + Ag_2O = SO_3 + 2\,AgBr.$$

Polythionsäuren des Schwefels (Thionsäuren).

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

(248) Diese Verbindung, welche auch unter dem älteren Namen „unterschweflige Säure" bekannt ist, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Sie bildet aber eine Reihe beständiger Salze, welche Thiosulfate genannt werden; setzt man verdünnte Schwefelsäure zu der Lösung eines solchen, so bleibt sie anfangs klar, aber bald, und zwar um so schneller, je concentrirter die Lösung ist, scheidet sich Schwefel als fast weisses, feinvertheiltes Pulver aus, und die Lösung enthält nun schweflige Säure:

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3.$$

Die Thiosulfate können durch verschiedene Reactionen gebildet werden. So entsteht Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron), welches von Chaussier im Jahre 1799 zuerst dargestellt wurde, dessen Natur aber Vauquelin später erst erkannte, wenn man Schwefeldioxyd in eine Lösung von Natriumsulfid leitet:

a) $SO_2 + H_2O + Na_2S = Na_2SO_3 + SH_2$,
b) $SO_2 + 2\,SH_2 = 2\,H_2O + 3\,S$,
c) $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$.

Dasselbe Salz entsteht daher auch nach Gleichung *c*, wenn man Natriumsulfitlösung mit Schwefelblumen kocht (Vauquelin).

---

[1]) Odling, Journ. Chem. Soc. 7, 2.

Natriumthiosulfat bildet sich ferner, wenn man Jod in eine Lösung von Natriumsulfit und Natriumsulfid einträgt (Spring[1]):

$$Na_2SO_3 + Na_2S + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaJ.$$

Diese verschiedenen Bildungsweisen zeigen, dass die Thioschwefelsäure durch Addition von Schwefel zu schwefliger Säure entsteht, gerade wie letztere durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure übergeht. Die Thioschwefelsäure kann daher als Schwefelsäure aufgefasst werden, in welcher ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist; die Constitution der Säure wäre hiernach

$$SO_2 < \begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$$ [2].

Michaelis[3]) giebt der Säure mit Rücksicht auf Analogie mit der schwefligen Säure, die Formel:

$$SO < \begin{matrix} OH \\ O-SH \end{matrix}.$$

Hiernach ist dieselbe als schweflige Säure aufzufassen, in welcher ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe SH (Sulfhydril) ersetzt ist. Das Natriumthiosulfat hätte demnach die Constitution:

$$SO < \begin{matrix} ONa \\ O-SNa \end{matrix}.$$

Das Zerfallen der freien Säure in Schwefel und schweflige Säure ist schon erwähnt worden. Nach den Angaben von Vortmann[4]) und Vaubel[5]) wird die aus Thiosulfaten durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zuerst in H_2S, SO_2 und O zerlegt:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O,$$

welche Zersetzungsproducte auf einander einwirken:

$$H_2S + O = S + H_2O,$$
$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4,$$
$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + S_3.$$

Bei dieser Zersetzung wird ein Theil der Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure oxydirt:

$$2\,H_2S_2O_3 + O = H_2S_4O_6 + H_2O.$$

Das leichte Zerfallen der Thioschwefelsäure erklärt sich aus der endothermischen Bildungswärme, welche von Thomson ermittelt wurde. Für SO_2, S und H_2O beträgt dieselbe — 9310 cal.

Behandelt man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit Natriumamalgam, so bilden sich Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring):

$$Na_2S_2O_3 + Na_2 = Na_2SO_3 + Na_2S.$$

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1157. — [2]) Schorlemmer, Journ. Chem. Soc. [2] 7 256. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 646. — [4]) Ibid. 1892, S. 1686. — [5]) Ibid. 1889, S. 2703.

Erwärmt man Silberthiosulfat mit Wasser, so scheidet sich schwarzes Silbersulfid aus, und die Lösung enthält freie Schwefelsäure:

$$SO_2 < \begin{matrix} OAg \\ SAg \end{matrix} + H_2O = Ag_2S + SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Versetzt man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit Kobaltchlorid, so fällt schwarzes Kobaltsulfid nieder:

$$SO_2 < \begin{matrix} ONa \\ SNa \end{matrix} + CoCl_2 + H_2O = SO_2 < \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + CoS + 2HCl.$$

Die in Wasser löslichen Thiosulfate krystallisiren meistens gut und enthalten Krystallwasser, dessen letztes Molecül nur schwierig beim Erhitzen entweicht, gewöhnlich erst bei einer Temperatur, in welcher eine Zersetzung des Salzes anfängt. Man glaubte deshalb früher, dass alle Thiosulfate Wasserstoff enthielten.

(249) Die Thiosulfate haben grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden; alle in Wasser nicht löslichen Thiosulfate lösen sich deshalb in einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes und anderer löslicher Thiosulfate, welche auch andere unlösliche Salze, wie Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, Bleijodid, Bleisulfat, Calciumsulfat u. s. w. auflösen:

$$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} > S_2O_3 + AgCl = \begin{matrix} Na \\ Ag \end{matrix} > S_2O_3 + NaCl.$$

Das Natriumsilberthiosulfat, $AgNaS_2O_3 + H_2O$, bildet Krystalle, welche sich durch ihren süssen Geschmack auszeichnen. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung des Natriumsalzes in der Photographie zum Fixiren, die Herschel eingeführt hat. Wenn Silberchlorid dem Lichte ausgesetzt wird, so schwärzt es sich infolge Ausscheidung von Silber, und dieses so veränderte Salz ist nicht vollständig in Natriumthiosulfat löslich. Um eine Photographie haltbar zu machen, behandelt man sie daher mit einer Lösung dieses Salzes, um alles vom Lichte nicht veränderte Silberchlorid zu entfernen, da sich sonst das Bild, dem Lichte ausgesetzt, gleichmässig schwarz färben würde.

Die Thiosulfate unterscheiden sich von den Sulfiten dadurch, dass, wenn man ihre Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, sich, neben Schwefeldioxyd, freier Schwefel als weisses Pulver ausscheidet. Lösungen von Blei, Silber oder Mercurisalzen (Salze des Quecksilberoxydes) werden durch Thiosulfate weiss gefällt. Diese Niederschläge lösen sich wieder auf Zusatz von mehr Thiosulfat, während sie beim Stehen, und noch schneller beim Erwärmen, sich in schwarze Sulfide verwandeln. Lösungen von Nickel, Kobalt und Mercurosalzen (Salze des Quecksilberoxyduls) geben mit Thiosulfaten sofort schwarze Fällungen. Kocht man ein Thiosulfat mit einer mit Ammoniak versetzten Lösung eines Rutheniumsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit so intensiv dunkelroth, dass sie, bei ziemlicher Concentration, fast schwarz erscheint.

Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.

(250) Diese Säure, welche auch Unterschwefelsäure genannt wird, wurde im Jahre 1819 zuerst von Welter und Gay-Lussac erhalten. Ihr Mangansalz entsteht, wenn man Schwefeldioxyd in Wasser leitet, in welchem fein vertheiltes Mangandioxyd aufgeschwemmt ist.

$$2\,SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6.$$

Ein Theil des Salzes wird dabei in Mangansulfat verwandelt:

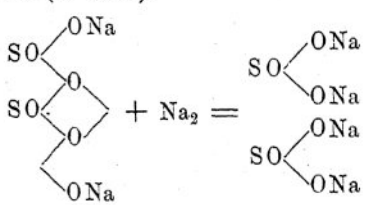
$$MnS_2O_6 + MnO_2 = 2\,MnSO_4.$$

Zu der erhaltenen Lösung setzt man eine Auflösung von Aetzbaryt, $Ba(OH)_2$, welches alles Mangan als Manganhydroxyd $Mn(OH)_2$, und alle Schwefelsäure als Baryumsulfat, $BaSO_4$, fällt. Die filtrirte Lösung wird eingedampft und erkalten gelassen; es scheiden sich dann Krystalle von Baryumdithionat, $BaS_2O_6 + 2\,H_2O$, aus, welche durch eine berechnete Menge von verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden. Man erhält so eine Lösung von Dithionsäure, welche man durch Verdunsten im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure concentriren kann, bis sie das specifische Gewicht 1,347 hat. Die Lösung schmeckt stark sauer und ist ohne Geruch; beim weiteren Eindampfen zerfällt sie in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure:

$$H_2S_2O_6 = SO_2 + H_2SO_4.$$

Um die Salze dieser Säure zu erhalten, sättigt man ihre Lösung entweder mit den betreffenden Basen, oder einfacher noch gewinnt man sie, indem man eine Lösung von Baryumdithionat mit einem löslichen Sulfate zersetzt.

Die meisten Dithionate krystallisiren gut und enthalten, mit Ausnahme des Kaliumsalzes, Krystallwasser. Ihre wässerigen Lösungen werden in der Kälte weder durch den Sauerstoff der Luft, noch durch Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydirt; erwärmt man sie aber mit diesen Oxydationsmitteln, so werden dieselben in Sulfate verwandelt. Wenn man Dithionate erhitzt, so entweicht, zum Theil schon bei 100°, Schwefeldioxyd und ein Sulfat bleibt zurück. Setzt man Natriumamalgam zu einer Lösung des Natriumsalzes, so zerfällt es in zwei Molecüle Natriumsulfit (R. Otto):

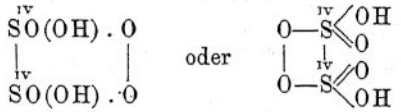


Von den Thiosulfaten unterscheiden sich die Dithionate dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Salzsäure Schwefeldioxyd entwickeln, ohne dass sich Schwefel ausscheidet, während die Lösung ein Sulfat enthält.

Nach Mendelejeff[1]) ist die Constitution der Dithionsäure entsprechend der der Oxalsäure:

$$\begin{array}{l} CO{-}OH \\ | \\ CO{-}OH \end{array} = \begin{array}{l} SO_2{-}OH \\ | \\ SO_2{-}OH. \end{array}$$

Michaelis[2]) hingegen nimmt die Säure als ein Derivat des vierwerthigen Schwefels an, entsprechend der Constitution:



Für letztere Formel ist auch Spring[3]) eingetreten.

Trithionsäure, $H_2S_3O_6$.

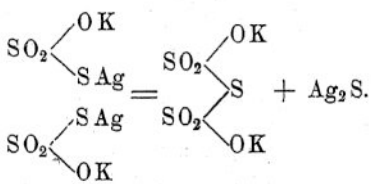
(251) Das Kaliumsalz dieser Säure erhielt Langlois im Jahre 1842, als er eine Lösung von saurem Kaliumsulfit mit Schwefel erwärmte:

$$6\,KHSO_3 + S_2 = 2\,K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Kaliumthiosulfat mit Schwefeldioxyd sättigt:

$$3\,SO_2 + 2\,K_2S_2O_3 = K_2S_3O_6 + S.$$

Ferner bildet es sich, wenn Kaliumsilberthiosulfat mit Wasser erhitzt wird:



Setzt man Jod zu einer Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit, so erhält man Natriumtrithionat (Spring):

$$Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2\,NaJ.$$

Behandelt man eine Lösung dieses Salzes mit Natriumamalgam, so zerfällt es zunächst wieder in Sulfit und Thiosulfat.

Um die freie Säure darzustellen, versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure, welche unlösliches Kieselfluorkalium fällt.

$$Na_2S_3O_6 + H_2SiF_6 = H_2S_3O_6 + \underbrace{Na_2SiF_6}_{\text{Natriumsiliciumfluorid.}}$$

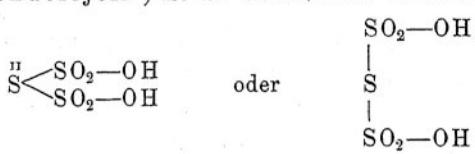
---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 871. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 170, 37. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 1108.

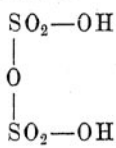
Die so erhaltene, wässerige Lösung der Säure ist geruchlos und schmeckt sauer und herb. Sie lässt sich im luftverdünnten Raume etwas concentriren, ist aber äusserst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure.

Von den Trithionaten ist nur das Kaliumsalz genauer bekannt; beim Glühen zerfällt es in Schwefel, Schwefeldioxyd und Kaliumsulfat. Seine Lösung wird von Baryumchlorid in der Kälte nicht gefällt; beim Erwärmen aber scheidet sich Baryumsulfat aus, und mit Silbernitrat giebt es einen gelbweissen Niederschlag, der sich rasch schwärzt.

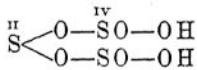
Nach Mendelejeff[1]) ist die Constitution der Trithionsäure:



analog der Pyroschwefelsäure:

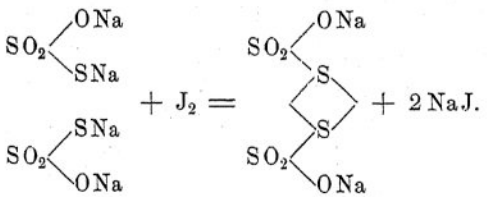


Michaelis[2]) nimmt als Constitutionsformel an:



Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.

(252) Diese Säure und ihre Salze wurden im Jahre 1843 von Fordos und Gélis dargestellt; sie erhielten das Natriumsalz, als sie Jod zu einer wässerigen Lösung von Natriumthiosulfat setzten:



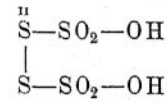
Um die freie Säure darzustellen, vertheilt man Baryumthiosulfat in wenig Wasser, setzt Jod zu und wäscht den krystallinischen Brei mit Weingeist, um überschüssiges Jod und Baryumjodid zu entfernen. Das Baryumsalz wird dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefel-

[1]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 3, 871. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 170, 31.

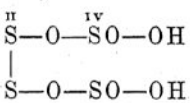
säure zersetzt und so die wässerige Säure als eine geruchlose, stark sauer schmeckende Flüssigkeit erhalten, welche durch Kochen etwas concentrirt werden kann, aber bei einer gewissen Concentration in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfällt. Die Tetrathionate sind meistens in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Eindampfen der Lösung zerfallen sie jedoch leicht in Schwefel und Trithionate. Natriumamalgam spaltet sie in zwei Molecüle Thiosulfat, dieselbe Zersetzung erfolgt auf Zusatz von Kaliumsulfid:

$$K_2S_4O_6 + K_2S = 2\,K_2S_2O_3 + S.$$

Die Constitution ist nach Mendelejeff (loc. cit.):



und nach Michaelis (loc. cit.):



Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$.

(253) Wackenroder erhielt diese Säure im Jahre 1845 durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd:

$$5\,H_2S + 5\,SO_2 = H_2S_5O_6 + 5\,S + 4\,H_2O.$$

Die so erhaltene milchige Flüssigkeit wird mit blankem Kupferblech digerirt, aus der klaren Lösung das aufgenommene Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung durch Abdampfen im luftverdünnten Raume concentrirt, bis sie das specifische Gewicht 1,60 hat. Sie ist geruchlos, schmeckt bitterlich sauer und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure [1]).

Die Salze der Säure sind wenig bekannt, da sie sich sehr leicht zersetzen unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Tetrathionaten und Trithionaten.

Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6 + H_2O$, bildet farblose, durchsichtige rhombische Prismen [2]). Baryumpentathionat, $BaS_5O_6 + 3\,H_2O$, krystallisirt in kleinen, rechtwinkeligen Tafeln und zersetzt sich etwas unter 100° unter Bildung von Baryumsulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel; seine verdünnte, wässerige Lösung kann dagegen ohne Zersetzung gekocht werden [3]). Es bildet sich auch, wenn man zu einem

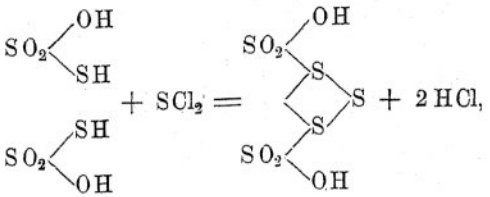
---

[1]) Smith und Takamatsu, Journ. chem. Soc. 1880, **1**, 592. — [2]) Shaw, ibid. 1883, **1**, 351. — [3]) Lewes, ibid. 1881, **1**, 68.

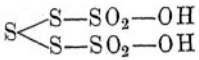
Gemische von etwas Wasser und Baryumthiosulfat mit Chlor gesättigten Chlorschwefel hinzufügt[1]):

$$2\,BaS_2O_3 + SCl_2 = BaS_5O_6 + BaCl_2.$$

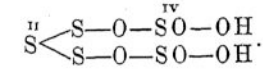
Die Bildung der Säure, sowie ihre Constitution lässt sich wie folgt erklären:



in Uebereinstimmung mit der von Mendelejeff (loc. cit.) aufgestellten Constitutionsformel:



Die Constitution der Säure ist nach Michaelis (loc. cit.):



Wenn Mercuronitrat zu einer Lösung eines Pentathionats gefügt wird, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der auf weiteren Zusatz weiss wird. Salpetersaures Silber giebt eine gelbe, bald schwarz werdende Fällung. In ammoniakalischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Silberlösung braun und scheidet sich Silbersulfid aus; Tetrathionsäure wird auf diese Weise nicht gefällt.

Hexathionsäure, $H_2S_6O_6$.

(254) Diese Säure ist nur in Form eines Kaliumsalzes bekannt, welches aus der Mutterlauge des Kaliumpentathionats erhalten wurde. Das Salz, welches bislang noch nicht in vollständig reinem Zustande erhalten wurde, bildet wässerige Krystalle und liefert eine Lösung, welche leicht durch Säuren zersetzt wird. Es reagirt mit Kaliumhydroxyd sowie mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wie das Pentathionat, giebt aber mit letzterem unmittelbar einen Niederschlag von Schwefelsilber.

Selen.

Se = 79,0. Volumgewicht des Dampfes = 79,0.

(255) Dieses seltene Element wurde 1817 von Berzelius entdeckt, welcher es in dem Bodenschlamme einer Schwefelsäurekammer in Gripsholm in Schweden auffand und seine wichtigsten Verbindungen

[1]) Spring, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1111.

darstellte und untersuchte [1]). Er leitete seinen Namen ab von *Σελήνη*, der Mond, da es dem schon vorher bekannten Tellur (*tellus*, die Erde), mit dem es zuerst verwechselt wurde, sehr ähnlich ist.

Obwohl in der Natur ziemlich verbreitet, kommt es immer nur in kleinen Mengen vor und findet sich als Selenschwefel auf der Liparischen Insel Volcano, mit Metallen verbunden hauptsächlich bei Clausthal, Silkerode und Zorge am Harz als Clausthalit, PbSe, Selenkupferblei, PbSe + CuSe, Lehrbachit, PbSe + HgSe, Selenkupferglanz, Ag_2Se, Selenkupfer, CuSe, und Onofrit, HgSe + 4HgS; letzteres Mineral kommt auch in San Onofre in Mexiko vor, Eukairit, CuSe + AgSe, und Crookesit, (CuKAg)Se, wurde bei Skrikerum in Norwegen aufgefunden.

Selen kommt ausserdem in sehr kleinen Mengen in verschiedenen anderen Mineralien vor, namentlich in gewissen Eisenkiesen und Kupferkiesen, und wenn diese zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden, sammelt es sich in dem Kammerschlamme an. Um es daraus darzustellen, rührt man den Niederschlag mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt zum Sieden und fügt dann Salpetersäure oder Kaliumchlorat zu, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Man erhält so eine Lösung von Selensäure, H_2SeO_4, welche man mit dem halben Raumtheile rauchender Salzsäure bis auf den vierten Theil eindampft, wobei unter Entweichen von Chlor selenige Säure, H_2SeO_3, entsteht. Die erkaltete Lösung wird vom Bodensatze abgegossen und mit Schwefeldioxyd gesättigt, wodurch das Selen als rothes Pulver niedergeschlagen wird. Dasselbe enthält noch Blei und andere Metalle, von welchen man es durch Destillation trennen kann, oder dadurch, dass man es mit Salpeter und Soda schmilzt und die Schmelze, welche Natriumselenat enthält, in Wasser auflöst und die filtrirte Lösung, wie oben, mit Salzsäure und Schwefeldioxyd behandelt (Wöhler).

Selen lässt sich auch leicht aus dem Schwefelsäureschlamm isoliren, wenn man ihn gut auswäscht und auf dem Wasserbade mit concentrirter Lösung von Cyankalium behandelt, bis er rein grau geworden ist. Fügt man Salzsäure zu der filtrirten Lösung, so fällt Selen in kirschrothen Flocken aus, welche noch Kupfer und Blei enthalten, die man, wie angegeben, entfernen kann, oder auch, indem man das Selen in Salpetersäure zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Selendioxyd sublimirt und dann mit Schwefeldioxyd in wässeriger Lösung reducirt (Nilson).

(256) Das Selen bildet, wie der Schwefel, eine in Schwefelkohlenstoff lösliche und eine darin unlösliche Modification (Berzelius, Hittorf).

Das lösliche Selen erhält man als rothen, amorphen Niederschlag, wenn man Schwefeldioxyd in eine kalte Lösung von seleniger Säure

[1]) Schweig. Journ. 23, 309, 430; Pogg. Ann. 7, 242; 8, 423.

einleitet, während es aus einer heissen Lösung als schwarzes, krystallinisches Pulver ausfällt. Andere reducirende Körper, wie Eisen, Zink, Zinndichlorid oder phosphorige Säure fällen ebenfalls aus einer Lösung von seleniger Säure lösliches Selen. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in kleinen, mehr oder weniger dunkelrothen und durchscheinenden Krystallen, welche isomorph mit monoklinem Schwefel sind [1]) und das specifische Gewicht 4,5 haben. Wird geschmolzenes Selen rasch abgekühlt, so erstarrt es zu einer amorphen, durchscheinenden Masse, welche ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich ist und das specifische Gewicht 4,3 hat. Das in Schwefelkohlenstoff lösliche Selen hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern erweicht allmälig beim Erhitzen.

Das unlösliche oder metallische Selen erhält man, wenn geschmolzenes Selen rasch auf 210° abgekühlt wird und die Masse, welche längere Zeit flüssig bleibt, auf diese Temperatur erhält. Die Temperatur steigt dann plötzlich bis 217° und das Selen erstarrt zu einer grobkörnig krystallinischen bleigrauen Masse, welche das specifische Gewicht 4,5 hat. Dieselbe Modification erhält man, wenn man das amorphe oder krystallinische lösliche Selen längere Zeit auf 100° erwärmt, wobei es sich unter starker Wärmeentwickelung in das unlösliche, körnige verwandelt.

Lässt man eine concentrirte Lösung von Selenkalium oder Selennatrium an der Luft stehen, so scheidet sich schwarzes Selen in mikroskopischen, blätterigen Krystallen ab, welche das specifische Gewicht 4,8 haben und ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Das metallische Selen schmilzt constant bei 217° und wird durch rasches Erkalten wieder in amorphes lösliches Selen verwandelt.

Beide Modificationen des Selens sind in Chlorselen löslich und scheiden sich daraus wieder als metallisches Selen aus.

Selen siedet bei 680° [2]) und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher sich entweder zu scharlachrothen Selenblumen oder in dunkel metallisch glänzenden Tropfen verdichtet. Analog dem Schwefel nimmt das specifische Gewicht des Selendampfes mit der Temperatur rasch ab. Dasselbe ist bei 860° gleich 7,67, bei 1420° gleich 5,68, und entspricht dann beinahe dem normalen Volumgewicht 79,4 (Deville und Troost).

(257) Das metallische Selen leitet die Elektricität, und zwar dem Lichte ausgesetzt viel besser als im Dunkeln [3]). Wie W. Siemens gefunden hat, besitzt diese Eigenschaft im höchsten Grade Selen, welches längere Zeit einer Temperatur von 210° ausgesetzt war, bis es grobkörnig krystallinisch wurde. Dunkle Wärmestrahlen haben keinen directen Einfluss darauf, beim Erwärmen nimmt das Leitungs-

---

[1]) Rammelsberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 669. — [2]) Carnelley und Williams, Journ. chem. Soc. 1879, 1, 563. — [3]) Sale, Proc. Roy. Soc. 21, 283.

vermögen ab. Bringt man Selen aus dem Dunklen in das zerstreute Tageslicht, so vergrössert sich das Leitungsvermögen um das Doppelte, im Sonnenlichte sogar um das Zehnfache, und zwar äusserst schnell, ins Dunkle gebracht, wird der Leitungswiderstand wieder sehr rasch der ursprüngliche [1]). Diese merkwürdige Eigenschaft des Selens kann vielleicht benutzt werden, um ein zuverlässiges Photometer zu construiren.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Selen mit einer hellblauen Flamme und verbreitet dabei einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert. Lässt man es in einer nichtleuchtenden Gasflamme verdampfen, so färbt sich letztere rein kornblumenblau und giebt ein Spectrum aus vielen hellen Streifen, welche im Grün und Blau sehr regelmässig vertheilt sind [2]). Das Absorptionsspectrum des Selendampfes ist von Gernez untersucht worden [3]).

Zur qualitativen Erkennung des Selens kann das oben erwähnte Verhalten einer Lösung von seleniger Säure gegen wässerige schweflige Säure benutzt werden, durch welche das Selen in Form eines hellrothen Pulvers ausgeschieden wird. Unlösliche Selenverbindungen werden zunächst mittelst Salpetersäure oder Königswasser zersetzt, und nach Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Dieses Verfahren wird auch zur quantitativen Bestimmung des Selens eingeschlagen und das erhaltene Selen auf einem gewogenen Filter bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Das Atomgewicht des Selens wurde am genauesten von Pettersson und Ekman festgestellt. Sie fanden im Mittel von fünf Versuchen, dass 100 Theile Selendioxyd, SeO_2, in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Reduction mit Schwefeldioxyd 71,191 Theile Selen gaben, woraus sich das Atomgewicht 78,88 berechnet. Ferner fanden sie im Mittel von sieben Versuchen, dass 100 Theile Silberselenit, Ag_2SeO_3, beim Glühen 62,96 Silber hinterliessen, was zum Atomgewichte 78,81 führt. Letztere Zahl verdient weniger Vertrauen als die erstere, da mit geringeren Mengen von Substanz das dreimal grössere Molecular-gewicht des Silberselenits zu bestimmen war [4]). Die Synthese des Selentetrachlorids führte Berzelius früher zum Atomgewichte 79,12 [5]); man nimmt daher dasselbe in runder Zahl zu 79,0 an.

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff oder Wasserstoffselenid, H_2Se.

Volumgewicht = 40,7.

(258) Das Gas entsteht, wenn man Selen in Wasserstoff erhitzt. Die Menge, welche sich bildet, nimmt zu von 250° bis 520° und von

[1]) Ber. Berl. Akademie 1876. — [2]) W. M. Watts, Index of Spectra. — [3]) Compt. rend. 74, 1190. — [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1210. — [5]) Pogg. Ann. 8, 21.

da wieder ab. Wird Selen in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre erhitzt, so sublimirt es und bekleidet den kälteren Theil der Röhre mit schönen, glänzenden Krystallen. Die Bildung der Krystalle beruht auf Spaltung des ursprünglich gebildeten Selenwasserstoffes durch die Wärme; denn erhitzt man Selen in einem indifferenten Gase, so entsteht ein undurchsichtiges, rothes Sublimat (Ditte).

Selenwasserstoff wird leicht erhalten durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Kaliumselenid, K_2Se, oder Eisenselenid, FeSe. Es ist ein Gas, welches anfänglich dem Schwefelwasserstoff ähnlich wirkt, beim Einathmen erfolgt Trockenheit und schmerzhafte Empfindung in den Schleimhäuten der Nase, gleichwie von einem eingeführten Pinsel von feinen Nadelspitzen. Es ist gefährlich das Gas einzuathmen, da es die Augen röthet, heftig auf die Luftröhre und die Athmungsorgane einwirkt und den Geruchssinn auf längere Zeit zerstört. Berzelius[1]) sagt darüber: „Bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach fünf bis sechs Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt 14 Tage lang an.“ Erhitzt man Selenwasserstoff mit Zinn, so entsteht Zinnselenid und ein dem ursprünglichen Gase gleiches Volum Wasserstoff bleibt zurück. In Wasser ist es reichlicher löslich als Schwefelwasserstoff; die Lösung schmeckt und riecht wie Schwefelwasserstoffwasser, röthet blaues Lackmus, färbt die Haut dauernd rothbraun und absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Abscheidung von rothem Selen. Mit verschiedenen Metallsalzen giebt der Selenwasserstoff ähnliche Niederschläge wie Schwefelwasserstoff.

Selen und Chlor.

(259) Wie der Schwefel, so bildet auch das Selen mehrere Verbindungen mit Chlor.

Selenmonochlorid, Se_2Cl_2.

Wenn trockenes Chlor über Selen geleitet wird, so entsteht zuerst diese Verbindung, welche man am besten rein erhält, indem man Salzsäure in eine Lösung von Selen in rauchender Salpetersäure leitet[2]), wobei die gebildete Chlorselensäure chlorirend wirkt. Es ist eine tiefrothe, schwere, ölige Flüssigkeit, in der sich beim Erhitzen Selen reichlich löst und beim Erkalten als metallisches Selen abscheidet (Rathke).

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 2, 213. — [2]) Divers u. Shimose, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 866.

Selenmonochlorid wird von Wasser langsam zersetzt, nach der Gleichung:

$$2\,Se_2Cl_2 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 3\,Se + 4\,HCl.$$

Beim Erhitzen zerfällt es in Selen und Selentetrachlorid.

Die Constitution des Selenmonochlorids ist voraussichtlich wie die des Schwefelmonochlorids:

$$\overset{II}{Se}—Cl—Cl—\overset{II}{Se}.$$

Selentetrachlorid, $SeCl_4$.

Volumgewicht des Dampfes = 110,24.

Dieser Körper entsteht bei weiterer Einwirkung von Chlor auf die vorige Verbindung und durch Erwärmen von Selendioxyd mit Phosphorpentachlorid (Michaelis):

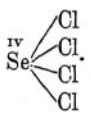
$$3\,SeO_2 + 3\,PCl_5 = 3\,SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3.$$

Es ist ein weisser, starrer Körper, welcher beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in kleinen Krystallen sublimirt und aus Phosphoroxychlorid in glänzenden Würfeln krystallisirt. In Wasser löst es sich unter Bildung von Salzsäure und seleniger Säure:

$$SeCl_4 + 3\,H_2O = 4\,HCl + H_2SeO_3.$$

Erhitzt man seinen Dampf über 200°, so nimmt das Volumgewicht ab; es tritt also Dissociation ein, wahrscheinlich in Chlor und Selen, die sich aber beim Erkalten wieder vereinigen [1]).

Die Constitution der Verbindung ist:



Selendichlorid konnte nicht erhalten werden.

Selen und Brom.

Selenmonobromid, Se_2Br_2.

(260) Gleiche Theile Brom und Selen vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung zu einer schwarzrothen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten schön rubinroth erscheint und bei 15° das specifische Gewicht 3,61 hat. Das Selenbromid riecht sehr unangenehm, dem Chlorschwefel ähnlich, und färbt die Haut dauernd rothbraun. Durch Erhitzen wird es zersetzt, und mit Wasser zerlegt es sich langsam in Selen, selenige Säure und Bromwasserstoff:

$$2\,Se_2Br_2 + 3\,H_2O = 3\,Se + H_2SeO_3 + 4\,HBr.$$

---

[1]) Evans u. Ramsay, Journ. Chem. Soc. 1884, **1**, 62.

Selentetrabromid, $SeBr_4$.

Bildet sich bei weiterer Einwirkung von Brom auf die vorige Verbindung und ist ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches man am schönsten erhält, wenn man Brom zu einer Auflösung von Selenmonobromid in Schwefelkohlenstoff setzt. Es ist sehr flüchtig, und bei 75° bis 80° verdampft es unter theilweiser Zersetzung und sublimirt in schwarzen, sechsseitigen Blättern. Es riecht wie Chlorschwefel; an feuchter Luft zersetzt es sich in Brom und die vorhergehende Verbindung, und in viel Wasser löst es sich unter Bildung von Bromwasserstoff und seleniger Säure.

Selen und Jod.

Selenmonojodid, Se_2J_2.

(261) Entsteht, wenn man die beiden Elemente im richtigen Verhältniss zusammenreibt (Schneider). Es ist eine körnig krystallinische, halbmetallisch glänzende Masse, welche bei 68° bis 70° unter Abgabe von etwas Jod schmilzt. Durch stärkeres Erhitzen, sowie durch alle Lösungsmittel des Jods wird es in seine Bestandtheile zersetzt. Wasser zerlegt es in ähnlicher Weise wie das entsprechende Bromid.

Selentetrajodid, SeJ_4.

Um diesen Körper zu erhalten, versetzt man unter Umschütteln eine concentrirte wässerige Lösung von seleniger Säure mit Jodwasserstoff (Schneider):

$$H_2SeO_3 + 4\,HJ = SeJ_4 + 3\,H_2O.$$

Es ist eine körnige, dunkelgraublaue Masse, welche bei 75° bis 80° zu einer schwarzbraunen, in dünnen Schichten durchscheinenden Flüssigkeit schmilzt. Beim Erhitzen sowie bei Einwirkung aller Flüssigkeiten, welche Jod lösen, wird es wie das Monojodid zersetzt.

Selen und Fluor.

Wenn Selendampf über geschmolzenes Bleifluorid geleitet wird, so bildet sich Fluorselen, welches in Krystallen sublimirt, die in Flusssäure löslich sind und durch Wasser zersetzt werden (Knox).

Moissan[1]) erhielt die Verbindung durch directe Einwirkung von Fluorgas auf Selen, in Form einer krystallinischen Masse, welche sich gegen Fluorwasserstoff und Wasser wie erwähnt verhielt.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 24, 239.

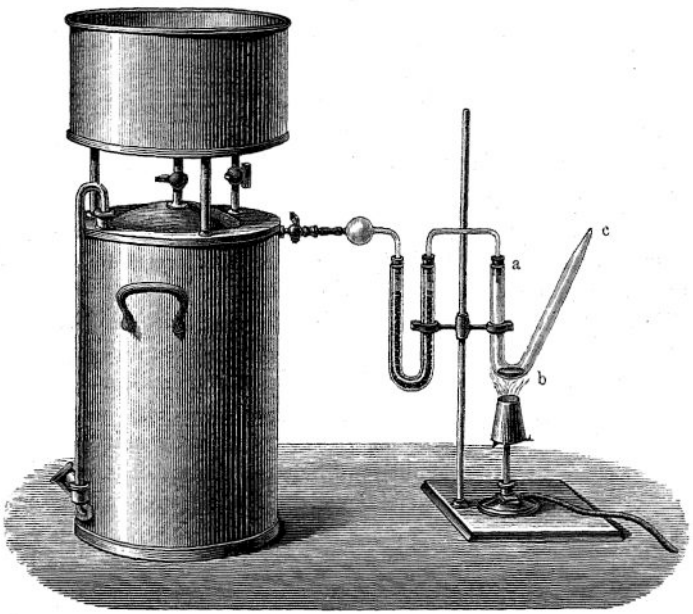
Oxyde und Oxysäuren des Selens.

(262) Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur ein Oxyd dieses Elementes, das Selendioxyd, SeO_2. Eine niedere Oxydationsstufe scheint sich nach Berzelius beim Verbrennen des Selens an der Luft zu bilden und die Ursache des dabei auftretenden, eigenthümlichen Geruches zu sein, welcher so durchdringend ist, dass das Verbrennen von 0,001 *g* hinreichend ist, ein Zimmer damit zu erfüllen. Selen bildet ferner die zwei Oxysäuren: selenige Säure, H_2SeO_3, und Selensäure, H_2SeO_4.

Selendioxyd, SeO_2.

Um diesen Körper zu erhalten, verbrennt man Selen im Sauerstoffstrome und benutzt dazu den Apparat Fig. 155. Der Sauerstoff,

Fig. 155.



welcher in dem Gasometer enthalten ist, geht erst durch die mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllte U-Röhre und kommt dann in der zweiten Röhre mit dem erhitzten Selen zusammen, welches mit glänzend blauem Lichte zu Selendioxyd verbrennt, das in den kälteren Theil der Röhre sublimirt. Es bildet lange, vierseitige, glänzend weisse Nadeln, welche bei einer dem Siedepunkt der Schwefelsäure nahe liegenden Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, sich verflüchtigen und einen grüngelben Dampf bilden, welcher stechend sauer riecht (Berzelius).

Selenige Säure, H_2SeO_3.

(263) Die selenige Säure entsteht, wenn man Selen mit Salpetersäure erhitzt oder wenn man 5 Theile Dioxyd in einem Theile heissen Wassers löst. Beim Erkalten scheidet sie sich in wasserhellen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen aus, welche stark sauer schmecken und beim Erhitzen in Wasser und Dioxyd zerfallen. Leitet man Schwefeldioxyd in eine salzsäurehaltige Lösung der selenigen Säure, so wird Selen als rothes Pulver abgeschieden. Diese Zersetzung findet in der Kälte und im Dunklen nur langsam statt, beim Erhitzen aber und im Sonnenlichte ziemlich rasch. Auch organische Stoffe bewirken diese Reduction, und die Lösung trübt sich daher an der Luft, wenn Staub hineinfällt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die selenige Säure von der schwefligen Säure, welche aus der Luft Sauerstoff anzieht.

Die Constitution der selenigen Säure ist $HO—\overset{II}{Se}—O—OH$. Durch Einwirkung von Selenoxychlorid auf Natriumalkoholat, sowie von Silberselenit auf Jodäthyl entsteht nämlich ein Aether von derselben Zusammensetzung,

$$SeO\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5,\end{matrix}$$

wodurch sich die selenige von der schwefligen Säure unterscheidet [1]).

Selenite. Die selenige Säure ist zweibasisch und bildet ausser normalen und sauren Salzen auch noch sogenannte übersaure, indem die sauren Selenite sich mit seleniger Säure zu krystallinischen Verbindungen vereinigen, wie $HKSeO_3 + H_2SeO_3$.

Die normalen Selenite der Alkalimetalle sind leicht in Wasser löslich, die der anderen Metalle sehr schwer löslich oder unlöslich, während alle sauren Salze löslich sind. Erhitzt man ein Selenit mit Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme, so entwickelt sich der bekannte Rettiggeruch, und glüht man es in einer Glasröhre mit Salmiak, so sublimirt Selen. Ferner erkennt man Selenite daran, dass rothes Selen gefällt wird, wenn man Schwefeldioxyd in ihre Lösung in Wasser oder Salzsäure einleitet.

Selenylchlorid oder Selenoxychlorid, $SeOCl_2$.

Das Chlorid der selenigen Säure entsteht durch Einwirkung von Selendioxyd auf Selentetrachlorid:

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2\,SeOCl_2.$$

Es ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erkalten in weissen, bei 10^0 wieder schmelzenden Krystallen erstarrt. Sein specifisches Gewicht ist 2,44; es siedet bei $179{,}5^0$ (Michaelis)

---

[1]) Michaelis und Landmann, Ann. Chem. Pharm. **241**, 150.

und zerfällt mit Wasser in analoger Weise wie alle Säurechloride. Mischt man es mit Thionylchlorid, so bildet sich ein Selentetrachlorid und Schwefeldioxyd entweicht:

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2.$$

Die Constitution ist entweder

oder Cl—Se—O—Cl.

Selenylbromid, $SeOBr_2$, bildet sich, wenn man Selentetrabromid mit Selendioxyd zusammenschmilzt; es erstarrt beim Erkalten in langen Nadeln.

Selensäure, H_2SeO_4.

(264) Die Selensäure wurde 1827 von Mitscherlich entdeckt. Sie bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Selen oder selenige Säure in Gegenwart von Wasser:

$$Se + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SeO_4 + 6\,HCl.$$

Durch dieselbe Reaction werden Selenite in Selenate verwandelt; Brom wirkt in ähnlicher Weise. Kaliumselenat entsteht auch, wenn man Selen mit Salpeter schmilzt. Um Selensäure darzustellen, versetzt man eine Lösung von Natriumselenit mit Silbernitrat und behandelt den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag mit Brom (J. Thomsen):

$$Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = 2\,AgBr + H_2SeO_4.$$

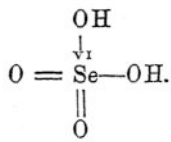
Die wässerige Lösung der Selensäure kann durch Abdampfen concentrirt, aber nicht vollständig von Wasser befreit werden, da sie über 280° anfängt, in Sauerstoff und selenige Säure zu zerfallen. Durch Abdampfen bis zu 265° erhält man eine Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 2,609 hat und 94,9 Proc. Selensäure enthält. Bringt man dieselbe so heiss als möglich unter die Glocke der Luftpumpe und evacuirt, so steigt das specifische Gewicht auf 2,627 und sie enthält nun 97,4 Proc. (Fabian).

Die concentrirte Säure ist eine wasserhelle, sehr saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung mischt. Die wässerige Säure löst beim Erwärmen Gold und Kupfer unter Bildung von seleniger Säure, während Eisen, Zink und andere Metalle sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Selenaten auflösen. Sie wird weder von Schwefeldioxyd, noch von Schwefelwasserstoff zersetzt; aber mit Salzsäure gekocht, zerfällt sie unter Entwickelung von Chlor und Bildung von seleniger Säure:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Dieses Gemisch löst daher Gold und Platin auf, indem diese Metalle sich mit dem freiwerdenden Chlor verbinden.

Die Constitution der Selensäure entspricht der Constitution der Schwefelsäure:



Die Selenate zeigen in Bezug auf Wassergehalt, Krystallform und Löslichkeit in Wasser die grösste Analogie mit den entsprechenden Sulfaten. Baryumselenat ist wie das Sulfat unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und wird daher benutzt, um Selensäure quantitativ zu bestimmen und qualitativ nachzuweisen; es lässt sich vom Baryumsulfat dadurch trennen, dass es mit Salzsäure gekocht, in lösliches Selenit übergeht, während Baryumsulfat ungelöst bleibt. Alle anderen Selenate werden ebenfalls von Salzsäure zu Seleniten reducirt, welche leicht durch die oben erwähnten Reactionen nachweisbar sind.

Selen und Schwefel.

(265) Diese beiden Elemente lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von seleniger Säure, so erhält man einen gelben Niederschlag von Selendisulfid, SeS_2, welcher zu einer rothen Masse eintrocknet, die etwas über 100° schmilzt und dann zu einer durchscheinenden orangerothen Masse erstarrt.

Leitet man umgekehrt Selenwasserstoff in schweflige Säure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der vorzugsweise aus Schwefeldiselenid, SSe_2, zu bestehen scheint.

Aus einer Lösung von Schwefel und Selen in Schwefelkohlenstoff krystallisiren isomorphe Gemische, wenn sie auf ein Atom Selen nicht mehr als 4 Atome Schwefel enthalten, die Form der Selenkrystalle haben, bei höherem Gehalt an Schwefel dessen Form annehmen (Bettendorf und vom Rath).

Selenschwefeltrioxyd, $SeSO_3$.

Dass Selen sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, wurde schon von Magnus vor längerer Zeit beobachtet. Diese Färbung beruht auf der Bildung des Selenschwefeltrioxydes, welches man rein erhält, wenn man Selen zu frisch destillirtem, abgekühltem Schwefeltrioxyd bringt. Die Verbindung scheidet sich dann in theerartigen Tropfen aus, welche bald zu einer Masse sehr kleiner prismatischer Krystalle erstarren, die eine schmutzig grüne Farbe haben und zerrieben ein gelbes Pulver liefern. In Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grüner Farbe und von Wasser wird sie zersetzt unter Abscheidung von Selen und Bildung von Schwefelsäure,

schwefliger und seleniger Säure. Beim Erhitzen schmilzt der Körper nicht, sondern zerfällt in Selen, Selendioxyd und Schwefeldioxyd (Weber).

Selenoschwefelsäure, H_2SSeO_3, $SO_2{<}^{OH}_{SeH}$.

(266) Diese der Thioschwefelsäure analoge Verbindung, welche von Cloez[1]) entdeckt wurde, ist ebenfalls in freiem Zustande nicht bekannt. Das Kaliumsalz erhält man, wenn man eine Lösung von schwefliger Säure mit einer von Kaliumselenid mischt, oder Selen in normalem Kaliumsulfit auflöst.

Die Constitution des Salzes ist wahrscheinlich:

$$Se{<}^{S—O—O—OK}_{SeK}.$$

Die Selenosulfate sind mit den Thiosulfaten isomorph und werden durch alle Säuren, selbst schweflige Säure, unter Abscheidung von rothem Selen zersetzt.

Selentrithionsäure, $H_2SeS_2O_6$.

Das Kaliumsalz dieser Säure bildet sich, wenn man eine Lösung von Kaliumselenosulfat und überschüssigem, normalem Kaliumsulfit mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von seleniger Säure mischt:

$$SO_2{<}^{OK}_{OK} + SO_2{<}^{OK}_{SeK} + SeO{<}^{OH}_{OH} = Se{<}^{S—O—O—OK}_{S—O—O—OK}$$
$$+ SeO{<}^{OK}_{OK} + H_2O.$$

Die freie Säure ist so wenig als die Trithionsäure bekannt; ihre Reactionen gleichen denen der letzteren, nur dass die Niederschläge neben Schwefel auch Selen enthalten. Die Constitution ist wahrscheinlich:

$$Se{<}^{S—O—O—OH}_{S—O—O—OH}$$

Tellur.

Te = 125. Volumgewicht des Dampfes = 125.

(267) Das gediegene Tellur mit wechselndem Gehalte an Eisen und Gold kommt in Siebenbürgen als Mineral vor und wurde von den früheren Mineralogen *aurum paradoxum* oder *metallum problematum* genannt. 1782 wurde es genauer von Müller von Reichenstein untersucht, welcher zu der Annahme kam, dass es ein neues Metall sei, und auf seine Veranlassung unternahm Klaproth 1798 eine Unter-

[1]) Bull. Soc. chim. 1861, p. 112.

suchung der Tellurerze und fand, dass sie ein neues Element enthalten, welches er Tellur nannte (von *tellus*, die Erde [1]). Vollständiger wurde das Tellur 1832 von Berzelius untersucht, welcher es seines Metallglanzes wegen als ein Metall ansah, und diese Ansicht galt lange Zeit für richtig, bis man erkannte, dass seine chemischen Eigenschaften denen des Schwefels und Selens vollständig analog sind.

Das Tellur ist ein seltenes Element, welches in kleinen Mengen im gediegenen Zustande vorkommt, gewöhnlich aber in Verbindung mit Metallen als Schrifttellur, $(AgAu)Te_3$, Blättererz, $(AuPb)_2(TeSSb)_3$, Weisstellur, AgTe, Tetradymit, Bi_2Te_3 u. s. w. Diese Mineralien kommen hauptsächlich in Siebenbürgen und Ungarn vor; einige auch in kleinen Mengen in Norwegen und Schweden, und in neuerer Zeit hat man sie und ähnliche in Californien, Virginien und anderen Plätzen in den Vereinigten Staaten [2]), sowie auch in Brasilien und Bolivia entdeckt.

Um reines Tellur darzustellen, benutzt man Tellurwismuth, welches gegen 60 Proc. Tellur enthält, neben 36 Proc. Wismuth und 4 Proc. Schwefel. Das feingepulverte Erz wird mit dem gleichen Gewichte trockener Soda innig gemischt und mit Oel zu einem Brei geknetet, welcher in einem verschlossenen, eisernen Tiegel geglüht wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung von Natriumtellurid und Natriumsulfid entweder an der Luft stehen gelassen, oder man bläst Luft durch dieselbe, wodurch das Tellur als graues Pulver abgeschieden wird, aber nicht vollständig. Um den Rest aus der Lösung zu erhalten, setzt man Salzsäure hinzu, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet und befreit ihn von kleinen Mengen von Gold, Eisen und anderen Metallen durch Destillation in einem Strome von trockenem Wasserstoff (Berzelius).

Um Tellur aus Tellurgold und Tellursilber zu gewinnen, werden die Erze erst mit Salzsäure erwärmt, um Antimon, Arsen und andere Körper zu entfernen. Der Rückstand wird mit Königswasser behandelt, das Filtrat eingedampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen. Man setzt dann Eisenvitriol zu, welcher Gold niederschlägt, und fällt aus der filtrirten Lösung das Tellur durch Einleiten von Schwefeldioxyd (v. Schrötter).

Das reine Tellur ist zinnweiss, metallisch glänzend und hat das specifische Gewicht 6,24. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht zu Pulver zerreiben. Es schmilzt bei 452° [3]), siedet beim stärkeren Erhitzen und giebt einen goldgelben Dampf, dessen Absorptionsspectrum aus feinen Linien besteht, welche sich von Gelb bis zum Violett erstrecken [4]). Das Emissionsspectrum ist von Salet [5]) und Ditte [6])

[1]) Crell's Ann. 1, 91. Pogg. Ann. 28, 392; 32, 1 u. 577. — [2]) Jahrbuch für Mineralogie, 1873, S. 476. — [3]) Carnelley u. William's, Journ. Chem. Soc. 1880, S. 125. — [4]) Gernez, Compt. rend. 74, 1190. — [5]) Compt. rend. 73, 559 und 742. — [6]) Ibid 73, 622.

untersucht worden. Das specifische Gewicht des Dampfes bei 1440° ist nach Deville und Troost 9,08 [1]), was dem Volumgewichte 129,9 entspricht. An der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur mit einer hellblauen, grün gesäumten Flamme, welche einen weissen Rauch von Tellurdioxyd ausstösst. In Schwefelkohlenstoff ist das Tellur unlöslich und mit rauchender Schwefelsäure giebt es eine rothe Lösung, indem Tellurschwefeltrioxyd, $TeSO_3$, entsteht.

Die quantitative Bestimmung des Tellurs geschieht analog wie die des Arsens.

Das Atomgewicht des Tellurs. Frühere Bestimmungen führten zu dem Werthe 128; wie Brauner gezeigt hat, waren dieselben mit Fehlerquellen behaftet, die er möglichst vermied und so Zahlen erhielt, die zwischen 124,94 und 125,40 schwankten, wenn $0 = 16$, weshalb man für das Atomgewicht in runder Zahl vorläufig 125 annimmt [2]).

Brauner nimmt nach weiteren Versuchen das Atomgewicht dieses Elementes zu rund 124 an.

Tellur und Wasserstoff.

Tellurwasserstoff oder Wasserstofftellurid, H_2Te.

Volumgewicht = 63,5.

(268) Dieses Gas, welches von Davy 1810 entdeckt wurde, bildet sich, wenn Tellur mit Wasserstoff erhitzt wird. Geschieht dies in einer zugeschmolzenen Röhre, so tritt eine ähnliche Erscheinung ein wie beim Selen (§. 205), und das Tellur sublimirt in langen glänzenden Prismen. Um Tellurwasserstoff darzustellen, schmilzt man Tellur mit Zink zusammen und zersetzt das Zinktellurid durch Salzsäure.

$$ZnTe + 2\,HCl = TeH_2 + ZnCl_2.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches einen eigenthümlichen, unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlichen Geruch besitzt, leicht entzündlich ist und mit blauer Flamme brennt. In Wasser ist es ziemlich löslich; diese Lösung zieht aus der Luft Sauerstoff an und Tellur scheidet sich allmälig als braunes Pulver ab.

Das Volumgewicht des Tellurwasserstoffes ist, wie das der entsprechenden Selenverbindung, nicht unmittelbar bestimmt worden; aber Bineau hat gezeigt, dass sich das Gas beim Erhitzen mit Zinn zersetzt und ein dem ursprünglichen gleiches Volum von Wasserstoff zurücklässt.

Tellurwasserstoff fällt wie Schwefelwasserstoff viele Metallsalze unter Bildung von Telluriden. Die der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und ihre Lösungen haben eine rothe Farbe; der Luft ausgesetzt, absorbiren sie Sauerstoff und Tellur scheidet sich aus.

---

[1]) Compt. rend. **56**, 871. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 3055.

Tellur und Chlor.

Tellurdichlorid, $TeCl_2$.

(269) Man erhält diese Verbindung zusammen mit Tetrachlorid, wenn man einen trockenen Chlorstrom über stark erhitztes Tellur oder Tellursilber leitet und trennt sie von dem schwerer flüchtigen Tetrachlorid durch Destillation. Es ist ein schwarzer, amorpher Körper, welcher zerrieben ein grüngelbes Pulver giebt, bei 209° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, die bei 327° siedet[1]) und einen purpurrothen Dampf giebt.

Wasser zersetzt das Dichlorid unter Abscheidung von Tellur und Bildung von telluriger Säure:

$$2\,TeCl_2 + 3\,H_2O = Te + H_2TeO_3 + 4\,HCl.$$

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$.

In einem Ueberschusse von Chlor verbrennt das Tellur mit weissem Lichte zu Tetrachlorid, welches eine schneeweisse, krystallinische Masse bildet, die bei 224° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Beim stärkeren Erhitzen wird sie dunkelroth, siedet bei 414° (Carnelley und Williams) und bildet dunkelgelben Dampf, welcher sich beim Erkalten zu einem weissen, mehligen Pulver verdichtet.

Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und wird von kaltem Wasser in ein unlösliches Oxychlorid und tellurige Säure zerlegt, während heisses Wasser nur letztere Verbindung bildet.

Tellur und Brom.

Tellurdibromid, $TeBr_2$.

(270) Wenn man einen Ueberschuss von Tellur mit Brom destillirt, so erhält man diese Verbindung als violetten Dampf, welcher sich zu schwarzen Nadeln verdichtet, die bei ungefähr 280° schmelzen und zu einer matten, nicht krystallinischen Masse erstarren. Es siedet bei 339°.

Tellurtetrabromid, $TeBr_4$.

Um das Tetrabromid darzustellen, bringt man Brom in eine durch Eis abgekühlte Glasröhre und fügt allmälig weniger als die berechnete Menge von gepulvertem Tellur hinzu. Man erhitzt die Röhre dann im Wasserbade, um das überschüssige Brom zu entfernen, und erhält als Rückstand eine rothgelbe Masse, welche bei 380° zu einer dunkelrothen,

[1]) Carnelley u. Williams, Journ. Chem. Soc. 1879, **1**, 563; 1880, **1**, 125.

durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, die beim Wiedererstarren krystallinisch wird. Es siedet bei 420° (Carnelley und Williams) und bildet einen gelben Dampf, welcher sich zu hellgelben Nadeln verdichtet. In wenig kaltem Wasser löst es sich und bildet ein Hydrat, welches, wenn man die gelbe Lösung über Schwefelsäure verdampft, in rubinrothen, rhombischen Tafeln erhalten werden kann. Mit mehr Wasser zersetzt sich das Tetrabromid ähnlich wie das Tetrachlorid.

Tellur und Jod.

Tellurdijodid, TeJ_2.

(271) Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man gepulvertes Tellur mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod. Der Ueberschuss des letzteren verflüchtigt sich, und das Jodid sublimirt in schwarzen, glänzenden Kryställchen. Von Wasser wird es nicht zersetzt, selbst nicht bei Siedehitze.

Tellurtetrajodid, TeJ_4.

Diesen Körper erhält man durch Erwärmen von telluriger Säure mit wässeriger Jodwasserstoffsäure:

$$H_2TeO_3 + 4HJ = TeJ_4 + 3H_2O.$$

Es ist eine eisengraue, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen schmilzt und beim Kochen sich allmälig in Jod und das Dijodid spaltet. Von kaltem Wasser wird es langsam, von kochendem rasch zersetzt.

Tellur und Fluor.

Tellurtetrafluorid, TeF_4.

Wenn eine Auflösung von telluriger Säure in Flusssäure auf dem Wasserbade erhitzt wird, so bleibt ein Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrt und beim Erhitzen in einem Gefässe aus Platin erst Wasser und Flusssäure abgiebt, worauf das Tetrafluorid als durchsichtige, farblose Masse sublimirt, welche sehr zerfliesslich ist.

Moissan[1]) erhielt die Verbindung durch Einwirkung von Fluor auf tellurige Säure.

Oxyde und Oxysäuren des Tellurs.

(272) Das Tellur bildet analog dem Schwefel und Selen zwei säurenbildende Oxyde, ausserdem existirt noch ein niedriges Oxyd.

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 24, 239.

Tellurmonoxyd, TeO.

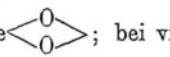
Man erhält dasselbe, wenn man Tellurschwefeltrioxyd im Vacuum über 180° erhitzt. Es ist eine schwarze, wie verbrannter Kork aussehende Masse, die beim Pressen Graphitglanz annimmt. Beim stärkeren Erhitzen im Vacuum oder beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Tellur und Telluroxyd (Divers und Shimose).

Tellurdioxyd, TeO_2.

Dieses Oxyd kommt als Tellurit oder Tellurocker in Facebay in Siebenbürgen vor. Es entsteht, wenn Tellur an der Luft oder in Sauerstoff verbrennt, wobei es sich in kleinen Octaëdern verdichtet. Am besten erhält man Tellurdioxyd, wenn man Tellur in warmer, reiner, concentrirter Salpetersäure löst; es scheidet sich dann nach dem Erkalten allmälig in Krystallen aus, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Bei dunkler Rothgluth schmilzt es zu einer durchsichtigen, dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es verflüchtigt sich erst bei einer Temperatur, welche über dem Siedepunkte des Tellurs liegt, und der Dampf verdichtet sich zu einem weissen, mehligen Pulver. Obwohl ein säurebildendes Oxyd, zeigt das Tellurdioxyd auch basische Eigenschaften, indem es sich mit Säuren verbindet und unbeständige Salze bildet, welche durch Wasser zersetzt werden.

Bei Annahme von zweiwerthigem Tellur ist die Constitution des Tellurdioxydes:

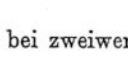


; bei vierwerthigem Tellur:

Tellurige Säure, H_2TeO_3.

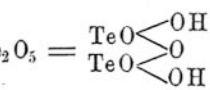
Wenn man eine Lösung von Tellur in Salpetersäure in Wasser giesst, so scheidet sich tellurige Säure als voluminöser Niederschlag aus, der zu einer erdigen Masse eintrocknet. Sie ist wenig in Wasser löslich und schmeckt scharf metallisch.

Die Constitution der Säure ist analog der schwefligen und selenigen Säure, d. h. bei Annahme von vierwerthigem Tellur:

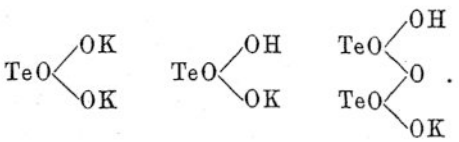


bei zweiwerthigem Tellur: HO—Te—O—OH.

Die Säure ist zweibasisch und bildet normale und saure Salze. Ausser denselben sind noch sogenannte übersaure Salze, z. B. $K_2Te_2O_5$, $K_2Te_4O_9$, $K_2Te_6O_{13}$ bekannt, welche sich von einer pyrotellurigen Säure:



ableiten. Die Constitution des neutralen, sauren und vierfach sauren Kaliumsalzes ist:



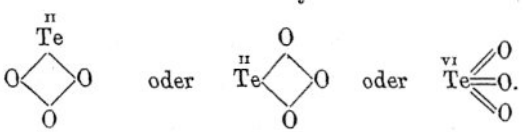
Das Kaliumsalz, $K_2Te_6O_{13}$, leitet sich von einer hexatellurigen Säure ab.

Die Tellurite der Alkalimetalle sind in Wasser leicht, die der Erdalkalimetalle wenig löslich und die der schweren Metalle unlöslich; fast alle lösen sich aber in Salzsäure auf, ohne beim Erhitzen damit Chlor zu entwickeln, wie die Selenite. Kocht man eine alkalische Lösung der tellurigen Säure mit Traubenzucker, so wird sie reducirt, und alles Tellur wird niedergeschlagen (Stolba).

Die löslichen Tellurite wirken brechenerregend und in grösseren Gaben giftig. Nimmt man 0,05 g Kaliumtellurit ein, so zeigt der Athem schon nach wenigen Minuten einen widerwärtigen, knoblauchartigen Geruch, ähnlich dem des flüchtigen Aethyltellurids, $(C_2H_5)_3Te$, und behält ihn für längere Zeit [1]).

Tellurtrioxyd, TeO_3.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Tellursäure bis beinahe zur Rothgluth erhitzt; bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Sauerstoff und Tellurdioxyd. Sollte letzteres durch Ueberhitzen sich gebildet haben, so kann man es durch Salzsäure ausziehen, welche das Trioxyd in der Kälte nicht angreift. Tellurtrioxyd ist eine orangegelbe, krystallinische Masse, welche sich mit Wasser nicht wieder zu Tellursäure verbindet. Die Constitution des Trioxydes ist:



Tellursäure, H_2TeO_4.

(273) Die Alkalisalze dieser Säure bilden sich, wenn man Tellur oder das Dioxyd mit Soda und Salpeter schmilzt, oder Chlor in eine alkalische Lösung eines Tellurites einleitet:

$$Te_2 + K_2CO_3 + KNO_3 = 2\,K_2TeO_4 + N + CO.$$

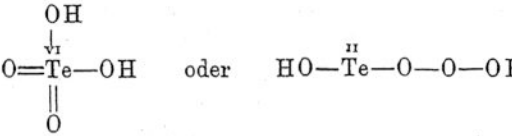
$$K_2TeO_3 + 2\,KOH + Cl_2 = K_2TeO_4 + 2\,KCl + H_2O.$$

---

[1]) Hansen, Ann. Chem. Pharm. 86, 208.

Um daraus die Säure darzustellen, neutralisirt man die Lösung mit Salzsäure und vermischt sie mit einer Lösung von Baryumchlorid, welches unlösliches Baryumtellurat fällt. Dasselbe wird gewaschen und darauf mit der genau berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen flache, sechsseitige Prismen, welche die Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 2H_2O$ haben und sich langsam, aber reichlich in kaltem Wasser lösen. Die krystallisirte Säure röthet Lackmus nur schwach und schmeckt eigenthümlich scharf. Erhitzt man sie auf 160°, so verlieren sie das Krystallwasser, und die wasserfreie Säure bleibt als undurchsichtige Masse zurück, welche in der Wärme gelb erscheint, beim Erkalten aber farblos wird. Sie löst sich sehr langsam in kaltem, aber leicht in heissem Wasser.

Die Constitution der Tellursäure ist analog der Schwefelsäure:



Die Salze der Tellursäure oder Tellurate zeigen nur wenig Analogien mit den entsprechenden Sulfaten und Selenaten. Man kennt normale und saure Tellurate und verschiedene existiren in einer farblosen, in Wasser oder Säuren löslichen Form und in einer gelben, darin unlöslichen Modification.

So kennt man die folgenden Kaliumsalze:

a) Normales Kaliumtellurat, $K_2TeO_4 + 5H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich beim Verdampfen als gummiartige Masse oder in krystallinischen Krusten aus.

b) Saures Kaliumtellurat, $2KHTeO_4 + 3H_2O$, bildet wollige Krystalle, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

c) Weisses Kaliumtetratellurat, $2KHTeO_4 + 2H_2TeO_4 + H_2O$ oder $K_2TeO_4 + 3TeO_3 + 4H_2O$, ist wenig löslich in Wasser und scheidet sich daher ab, wenn man Salpetersäure zu einer Lösung von b) setzt.

d) Gelbes Kaliumtetratellurat wird erhalten, wenn man das Salz b) erhitzt, welches dabei Wasser abgiebt. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so geht normales Salz in Lösung, und es bleibt ein gelber, in Wasser und Säuren unlöslicher Rückstand.

Das normale Baryumtellurat, $BaTeO_4 + 3H_2O$, ist ein voluminöser Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist und sich daher nicht in verdünnten Lösungen bildet, wie auch nicht in Gegenwart von Salzsäure, worin er sich leicht löst. Das Ditellurat und das Tetratellurat besitzen ähnliche Eigenschaften und ebenso die Tellurate des Strontiums und Calciums, wie auch das normale Magnesiumtellurat, welches aber etwas leichter löslich ist.

Alle anderen Tellurate sind unlöslich in Wasser.

Erhitzt man ein Tellurat zur Rothgluth, so geht es unter Abgabe von Sauerstoff in ein Tellurit über und dieselbe Reduction findet unter Entweichen von Chlor statt beim Erhitzen mit Salzsäure:

$$K_2TeO_4 + 2\,HCl = K_2TeO_3 + H_2O + Cl_2.$$

Telluroxychlorid, $TeOCl_2$.

(274) Das Tellurdioxyd absorbirt unter starker Wärmeentwickelung Chlorwasserstoffgas und entspricht die bei -10^0 gesättigte Lösung der Formel $TeO_2 . 3\,HCl$. Bei Temperaturerhöhung spaltet diese Verbindung Chlorwasserstoff ab, und es bildet sich $TeO_2 . 2\,HCl$, welche bis 90^0 ohne Zersetzung erwärmt werden kann. Bei höherer Temperatur geht diese Substanz in $TeOCl_2$, unter Abgabe von Wasser über und zerfällt schliesslich in Tellurtetrachlorid und Dioxyd (Ditte)[1]:

$$2\,TeOCl_2 = TeCl_4 + TeO_2.$$

Telluroxybromid, $TeOBr_2$, entsteht und zerfällt analog wie das Oxychlorid (Ditte).

Tellur und Schwefel.

Tellurdisulfid, TeS_2.

(275) Dieser Körper wird als ein dunkelbrauner Niederschlag erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines alkalischen Tellurits leitet, bis sie gesättigt ist und dann Salzsäure zusetzt. Unter dem Polirstahl nimmt die trockene Verbindung Metallglanz an; beim Erhitzen schmilzt sie und zerfällt bei einer hohen Temperatur in Schwefel und Tellur.

Tellurtrisulfid, TeS_3.

Um diese Verbindung zu erhalten, muss man eine verdünnte Lösung von Tellursäure mit Schwefelwasserstoff sättigen und in einem verschlossenen Gefässe an einem warmen Platze stehen lassen; das Trisulfid setzt sich dann als schwarzgraues Pulver allmälig ab. Beide Sulfide vereinigen sich mit den Metallsulfiden zu Thiosalzen, wie

Kaliumthiotellurit,	Kaliumthiotellurat,
K_2TeS_3.	K_2TeS_4.

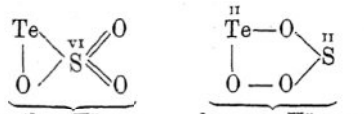
Tellurschwefeltrioxyd, $TeSO_3$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Tellur mit Schwefeltrioxyd zusammenbringt[2]). Es ist eine amorphe Masse von schön rother Farbe,

[1]) Ditte, Compt. rend. 83, 336 u. 446. — [2]) R. Weber, Journ. prakt. Chem. [2] 25, 218; Divers u. Shimose, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1008.

welche beim Erhitzen auf 90° in Rothbraun übergeht und beim Erkalten so bleibt. Beide Modificationen lösen sich in Schwefelsäure mit amethystrother Farbe. Erhitzt man es über 180°, so zerfällt es in Tellurmonoxyd und Schwefeldioxyd.

Nach Divers und Shimose[1]) besitzt der rothbraune Körper gleiche Zusammensetzung wie der rothe und betrachten Genannte den braunen Körper als isomer mit dem rothen. Die Constitution ist:



rother Körper, brauner Körper.

Die zu der Sauerstoffgruppe gehörigen Elemente zeigen in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit, welche besonders bei den Elementen Schwefel, Selen und Tellur hervortritt. Sauerstoff und Schwefel zeigen ausgesprochenen nichtmetallischen Charakter, die Eigenschaften des Selens ähneln denen der Metalle, während Tellur ausgesprochene metallische Eigenschaften besitzt. Die Verschiedenheit steht mit dem Atomgewichte der Elemente in bestimmtem Zusammenhang, so dass ein Steigen des Atomgewichtes die physikalischen Eigenschaften der Elemente beeinflusst, in der Art, dass gleichsam eine Verdichtung der Materie stattfindet, welche auch in dem specifischen Gewichte, sowie im Schmelzpunkte und Siedepunkte der Elemente Ausdruck findet.

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur
Atomgewicht	15,96	31,98	78,9	125
Spec. Gewicht	1,124 (bei -181^0)	1,95 u. 2,07	4,2 u. 4,8	$6,2^0$
Schmelzpunkt	—	$111,5^0$	217^0	452^0
Siedepunkt	-181^0	440^0	700^0	Weissgluth
Dampfdichte	15,96	31,98	78,9	125

In ihrem Verhalten gegen Wasserstoff stimmen die Elemente, wie aus dem früher Erwähnten hervorgeht, darin überein, dass sich je ein Atom des Elementes mit zwei Atomen Wasserstoff verbindet; es entstehen die bereits beschriebenen Verbindungen: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te. Von diesen ist das Wasser die beständigste und die von Tellur mit Wasserstoff die am leichtesten zersetzbare; die Beständigkeit der Verbindungen nimmt mit steigendem Atomgewichte ab. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff besitzen den Charakter einer Säure und bilden dieselben salzartigen Verbindungen (vergl. Schwefelwasserstoff, S. 354), während Wasser neutrale Reaction zeigt.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **48**, 323.

Die Atomgewichte der Elemente der Sauerstoffgruppe bilden annähernd ein Mehrfaches des Atomgewichtes des Sauerstoffes:

Sauerstoff		= 16
Schwefel	= 2.16	= 32
Selen	= 5.16	= 80
Tellur	= 8.16	= 128 (anstatt 125).

Stickstoffgruppe.

(Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth.)

Stickstoff oder Nitrogen.

N = 14,01. Volumgewicht = 14,01.

(276) Rutherford, Professor der Botanik in Edinburg, zeigte 1772, dass die atmosphärische Luft durch den Athmungsprocess nicht nur mit schädlichen Dämpfen beladen wird, sondern dass sie einen Bestandtheil in sich enthält, welcher an und für sich unfähig ist, die Verbrennung und Athmung zu unterhalten. Er stellte denselben dar, indem er aus der Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; die rückständige Luft verlöschte eine brennende Kerze und erstickte hineingebrachte Thiere [1]). In demselben Jahre fand Priestley, dass, wenn man Kohlen in einer durch Wasser abgesperrten Glasglocke entzündet, ein Fünftel der Luft in fixe Luft verwandelt wird, welche durch Kalkwasser absorbirt werden kann, während die rückständige, phlogistisirte Luft weder Verbrennung noch Athmung zu unterhalten im Stande ist. Er kam aber nicht dazu, diese Luftart als einen Bestandtheil der Atmosphäre zu betrachten, während Scheele im Jahre 1777 in seiner Abhandlung über Luft und Feuer gleich in der Einleitung den Satz aufstellte: „Die Luft muss aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art zusammengesetzt sein“ (Siehe Seite 19). Dass der als mephitische oder phlogistisirte Luft bezeichnete Bestandtheil derselben ein einfacher Körper ist, wurde von Lavoisier erkannt, welcher dieses Gas Azote nannte (*α-privativum*, *ζωτικός*, das Leben erhaltend), was dann in Stickstoff übersetzt wurde, während Chaptal vorschlug, es Nitrogène zu nennen, da es im Salpeter enthalten ist (*nitrum*, Salpeter; *γεννάω*, ich erzeuge).

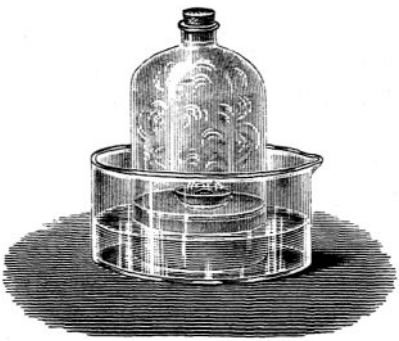
Der Stickstoff bildet dem Raume nach beinahe $^4/_5$ der Atmosphäre und kommt ausserdem in der Natur als wichtiger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers, sowie in Ammoniak und salpetersauren Salzen vor.

Die einfachste Art, reinen Stickstoff darzustellen, ist, der Luft den Sauerstoff zu entziehen, was in verschiedener Weise geschehen kann.

[1]) Rutherford, De aere mephitico.

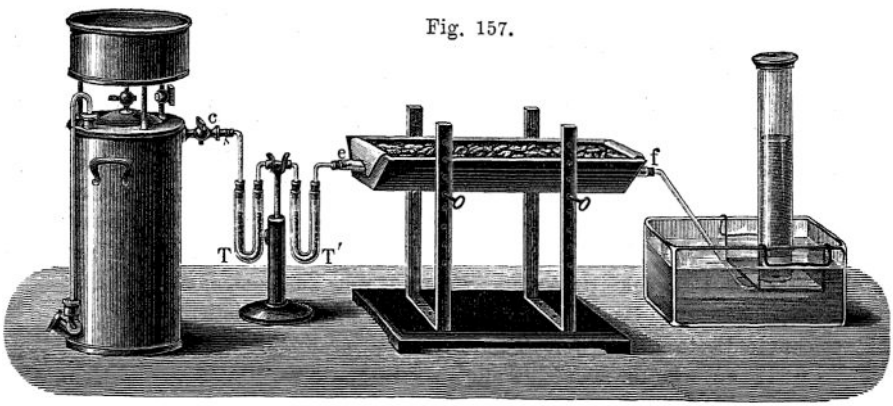
Um die Darstellung des Stickstoffes in der Vorlesung zu zeigen, lässt man ein kleines Porcellanschälchen auf dem Wasser der pneumatischen Wanne schwimmen, bringt in dasselbe ein Stückchen trockenen Phosphors, zündet es an und stülpt eine tubulirte Glasglocke darüber (Fig. 156). Der Phosphor verbrennt unter Ausstossung dicker Wolken von Phosphorpentoxyd, welche sich bald in Wasser lösen, und ein farbloses Gas, welches $^4/_5$ der ursprünglichen Luft beträgt, bleibt zurück. Bringt man eine brennende Kerze hinein, so erlischt dieselbe augenblicklich, obwohl der so dargestellte Stickstoff immer noch etwas Sauerstoff enthält.

Fig. 156.



Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur entzieht Phosphor einer über Wasser abgesperrten Luftmenge den Sauerstoff und dasselbe thun andere leicht oxydirbare Körper, wie eine Lösung von Kaliumsulfid oder feuchtes

Fig. 157.



Eisensulfid, welches man erhält, wenn man ein Gemisch Eisenfeile und Schwefelblumen, mit etwas Wasser befeuchtet, erwärmt.

Um reinen Stickstoff darzustellen, leitet man Luft aus einem Gasometer, Fig. 157, erst durch Kalilauge und Schwefelsäure, um Kohlendioxyd und Wasser zu entfernen und dann durch eine lange, glühende, mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre, welche den Sauerstoff vollständig aufnehmen.

Stickstoff entsteht auch, wenn man eine Lösung von Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, erhitzt, welches dabei in Wasser und Stickgas zer-

fällt, sowie wenn man ein Gemisch von Salmiak und Ammoniumnitrat erhitzt:

$$2\,NH_4Cl + 4\,NH_4NO_3 = 5\,N_2 + Cl_2 + 12\,H_2O.$$

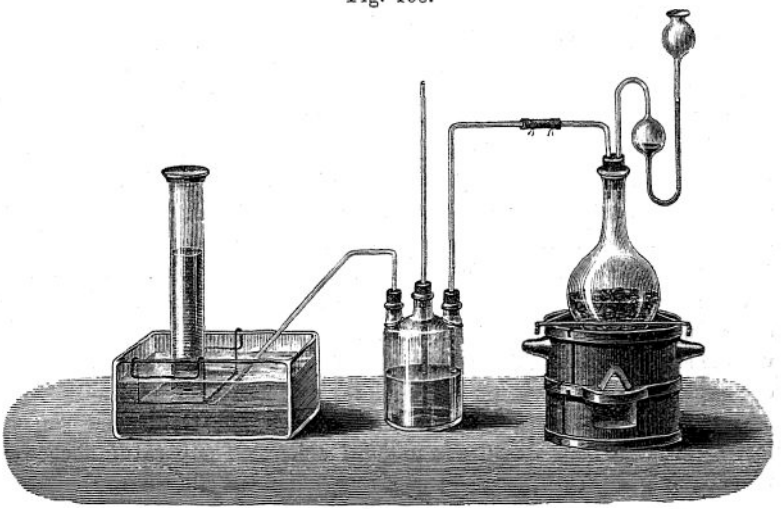
Das so erhaltene Gas wird durch Kalilauge gewaschen, um es von Chlor zu befreien.

Ferner erhält man reinen Stickstoff durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak:

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 8\,NH_4Cl + N_2.$$

Man benutzt dazu den Apparat Fig. 158. Das Chlor, welches in dem Kolben entwickelt wird, geht durch concentrirtes, wässeriges Am-

Fig. 158.



moniak, das in der dreihalsigen Flasche enthalten ist, und der Stickstoff wird auf gewöhnliche Weise über Wasser aufgefangen. Wenn man diesen Versuch anstellt, muss man sorgsam darauf achten, dass stets ein Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, indem sich sonst der mit furchtbarer Heftigkeit explodirende Chlorstickstoff bildet.

Wenn Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, erhitzt wird, so zerfällt es in Wasser, Chromoxyd, Cr_2O_3, und Stickstoff:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N + Cr_2O_3 + 4\,H_2O.$$

Zu dieser Darstellung ist es nicht nothwendig, das reine Salz darzustellen, sondern man kann an seiner Stelle ein Gemenge von Salmiak und Kaliumdichromat anwenden:

$$2\,NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 = 2\,KCl + Cr_2O_3 + 4\,H_2O + N_2.$$

(277) Der Stickstoff ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, derselbe hat das specifische Gewicht 0,713; ein Liter wiegt bei 0^0 und dem Normalbarometerstande 1,256 167 g (Regnault).

Cailletet verdichtete ihn zuerst zu einer Flüssigkeit, welche bei -193^0 siedet, wie Wroblewski fand[1]), welchem es auch gelang, ihn zur Erstarrung zu bringen, indem er das Gas einem starken Drucke aussetzte und in einem Strome von siedendem Sauerstoff abkühlte. Als er den Druck aufhob, fiel das Gas in Schneeflocken nieder, welche aus Krystallen von bemerkenswerther Grösse bestanden[2]). Seine kritische Temperatur ist -146^0 und sein kritischer Druck 33 Atmosphären.

Wroblewski[3]) hat das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffes, bezogen auf Wasser von 4^0, bestimmt:

Temperatur	Druck in Atmosphären	Spec. Gewicht
-146^0	38,45	0,4552
$-153{,}7^0$	30,65	0,5842
-193^0	1,0	0,8300
-202^0	0,1	0,8660

Olszewski[4]) fand dasselbe bei $-194{,}4^0$ zu 0,885.

Stickstoff ist ein sehr indifferenter Körper, welcher weder Athmung noch Verbrennung unterhält, noch selbst brennbar ist. Nur mit wenigen Elementen geht Stickstoff directe Verbindung ein und, da er so wenig hervortretende Eigenschaften besitzt, ist er, wenn nur in kleinen Mengen vorhanden, oft nur schwierig zu entdecken. Auf indirectem Wege aber bildet Stickstoff eine Reihe von Verbindungen, welche meistens durch sehr charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet sind, wie die stark saure und ätzende Salpetersäure, das alkalische Ammoniak, der explosive Chlorstickstoff und andere.

In Wasser ist Stickstoff nur wenig löslich; ein Raumtheil Wasser löst bei 10^0 0,01607 des Gases und bei höherer Temperatur noch weniger; seine Löslichkeit ergiebt sich aus folgender Gleichung[5]):

$$c = 0{,}020346\,t - 0{,}0005387\,t + 0{,}00001156\,t^2.$$

In Alkohol ist das Gas etwas mehr löslich.

Der Ausdehnungscoëfficient des Stickstoffes ist nach Jolly[6]) 0,0036677, der des flüssigen Gases, nach Wroblewski (loc. cit.) bei $-153{,}7^0 = 0{,}0311$, bei $-193^0 = 0{,}007536$, bei $202^0 = 0{,}004619$.

Das charakteristische Spectrum des Stickstoffes erhält man, wenn man den elektrischen Strom durch eine Geissler'sche Röhre gehen lässt, die sehr verdünnten, chemisch reinen Stickstoff enthält. Das Spectrum zeigt dann eine grosse Anzahl cannelirter Streifen, welche im Violett besonders glänzend hervortreten; schaltet man aber eine Leydener Flasche in den Strom ein, um dessen Tension zu erhöhen, so erhält man ein aus zahlreichen, feinen Linien bestehendes Spectrum, welche die ganze Länge desselben einnehmen.

---

[1]) Compt. rend. **98**, 982. — [2]) Monatsh. Chem. **5**, 47. — [3]) Compt. rend. **102**, 1010. — [4]) Wiedemann's Annalen **31**, 58. — [5]) Bunsen, Gasometrische Methoden. — [6]) Poggendorff's Annal., Jubelband 82.

Assimilation des freien Stickstoffes durch Pflanzen.

Wie schon erwähnt, bildet Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil einer sehr grossen Anzahl thierischer und pflanzlicher Stoffe und ist dieses Element zur Unterhaltung des thierischen und pflanzlichen Lebens unentbehrlich. Ehedem nahm man an, dass die Glieder des Pflanzenreiches unfähig seien, den freien Stickstoff der Luft aufzunehmen, und dass dieselben den Stickstoff aus den Verbindungen desselben entnehmen, welche in der Atmosphäre sowie im Boden vorzugsweise in Form von Salpetersäure und Ammoniak enthalten ist. Vor mehreren Jahren ist nun der directe Beweis geführt worden, dass einige Leguminosen, wie die weisse Wolfsbohne, welche in Luft, frei von Ammoniak und anderen Stickstoffverbindungen sich entwickelt hatten, mehr Stickstoff enthielten, als ursprünglich im Samen und Boden, in welchem sie gesäet waren, vorhanden war; der Ueberschuss an Stickstoff muss demnach direct aus der Luft stammen. Algen, Pilze und Moosarten verhielten sich ähnlich, und ist es wohl unzweifelhaft, dass weitere Untersuchungen in dieser Richtung weitere Bestätigung dieses Verhaltens liefern werden. Die Assimilation selbst wird durch die Wirkung gewisser Mikroorganismen vermittelt, welche den freien Stickstoff der Luft absorbiren und Stickstoffverbindungen bilden, welche durch die Pflanzen assimilirt werden [1]). Andere Mikroorganismen spielen auch eine bedeutende Rolle bei der Assimilation des Stickstoffes durch die Pflanzen, da die letzteren unfähig sind, direct Ammoniak zu assimiliren, obwohl dieselben Salpetersäure aufnehmen können. Die im Boden enthaltenen Mikroorganismen bewirken die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure, eine Art wandelt das Ammoniak in salpetrige Säure und eine andere Art letztere in Salpetersäure um [2]).

Das Atomgewicht des Stickstoffes ergiebt sich aus dem von Regnault ermittelten specifischen Gewicht zu 14,02, wenn das des Sauerstoffes 15,96 ist. Mit dieser Zahl im Einklange stehen die Resultate der Versuche von Pelouze, Penny, Marignac und Stas. Letzterer ermittelte es durch Umwandlung von Silber in das Nitrat und Fällen des letzteren mit Ammoniumchlorid, sowie durch Umwandlung der Chloride des Natriums, Kaliums u. s. w. in Nitrate und gelangte zu der Zahl 14,01, wenn O = 15,96.

---

[1]) Weitere Einzelheiten siehe Lawes u. Gilbert, Phil. Trans. **180** [13,] S. 1; Journ. Roy. Agric. Soc. 1891, S. 657. Proc. Roy. Soc. **46**, 85. Schloesing, Compt. Rend. **113**, 776. Marshall Ward, Nature **49**, 511. — [2]) Warrington, Journ. Chem. Soc. 1891, **2**, 484.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak, NH_3.

Volumgewicht = 8,505.

(278) Dieses Gas bildet in Verbindung mit Kohlensäure einen zwar kleinen, aber wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre und kommt im Regen und Schnee als salpetrigsaures und salpetersaures Salz vor. Salmiak oder salzsaures Ammoniak, sowie schwefelsaures Ammoniak finden sich in Lavaspalten thätiger Vulcane und den Borsäurefumarolen Toscanas. Ammoniaksalze kommen auch in geringen Mengen im Steinsalze und im Boden vor, sowie im Thon, Mergel, Eisenocker und in fliessenden und stehenden Gewässern und im Meere, wie auch in Pflanzen und Thieren; der Urin ist namentlich reich daran.

Das kohlensaure Ammoniak oder flüchtige Laugensalz wird zuerst von Raymund Lull erwähnt, welcher es aus gefaultem Urin darstellte, und es wurde deshalb von den alten Alchemisten „Spiritus salis urinae“ genannt. Eine wesentliche Verbesserung in der Darstellung des flüchtigen Laugensalzes gab Basilius Valentinus in seinen „Schlussreden“, wo er sagt: „Nun nimm sauberen Armenischen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, giesse ein Oleum tartari (kohlensaures Kali) darauf, dass es wie ein Muss oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine grosse Vorlag, so legt sich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an krystallisch.“

Der Salmiak war schon Gèber bekannt, welcher ihn aus Urin und Kochsalz darstellte. Wie aber aus obiger Stelle hervorgeht, scheint später dieses Salz aus Asien nach Europa gekommen zu sein und stammt vielleicht aus dortigen Vulcanen, da es zuerst armenisches Salz genannt wurde.

Auch aus Aegypten wurde künstlicher Salmiak nach Europa eingeführt, welcher dort aus dem Russe von verbranntem Kameelmist dargestellt wurde; aber er wurde ausserdem in Europa aus Urin dargestellt; denn Boyle sagt in seiner „Naturgeschichte des menschlichen Blutes“: „Obgleich das im Osten dargestellte Sal armoniac zum grössten Theile aus Kameelurin bestehen mag, so ist das, was in Europa gemacht und in den Läden verkauft wird, aus menschlichem Urin bereitet“ [1]).

Der ursprüngliche Name Sal armeniacum oder armoniacum wurde später in Sal ammoniacum umgeändert, welcher Ausdruck ursprünglich zur Bezeichnung des Steinsalzes benutzt wurde, welches in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommt.

---

[1]) Opera 4, 597 (1684).

Bis zu Priestley war das Ammoniak nur in wässeriger Lösung als Salmiakgeist oder als Spiritus volatilis salis ammoniaci bekannt. Hales beobachtete 1727, dass, wenn man Salmiak mit Kalk in einem mit Wasser abgesperrten pneumatischen Apparate erhitzt, sich nicht nur keine Luft entwickelt, sondern dass Wasser in das Gefäss eindringt. Priestley wiederholte diesen Versuch, nahm aber Quecksilber als Sperrflüssigkeit und entdeckte so 1774 das Ammoniakgas, welches er alkalische Luft nannte, während Andere ihm den Namen Alcali volatile salis ammoniacae gaben, den Bergman 1782 in Ammoniacum abkürzte.

In seiner weiteren Untersuchung über die alkalische Luft fand Priestley, dass sie ihr Volum vergrössert und brennbar wird, wenn man elektrische Funken hindurchschlagen lässt. Der ältere Berthollet verfolgte 1785 diese Beobachtung weiter und fand, dass jene Luft dabei in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die ungenauen Zahlenresultate verbessert durch Austin (1788), H. Davy (1800) und den jüngeren Berthollet (1808), welcher, wie auch Henry (1809), nachwies, dass das flüchtige Alkali keinen Sauerstoff enthält, wie die fixen Alkalien.

(279) Das Ammoniak kann, wie Donkin gefunden hat, direct aus seinen Elementen sich bilden, wenn man die dunkle elektrische Entladung durch ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff gehen lässt [1]).

Es bildet sich ferner durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf salpetrigsaure und salpetersaure Salze und bei der Fäulniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers, aus welcher Quelle das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak stammt. Werden dieselben Substanzen unter Abschluss der Luft erhitzt, so entsteht ebenfalls Ammoniak, welches jetzt immer auf diese Weise gewonnen wird.

Früher benutzte man zu seiner Darstellung die trockene Destillation thierischer Stoffe, wie Hufe, Knochen und Hörner, weshalb auch noch jetzt das Ammoniak Hirschhorngeist genannt wird.

Heutzutage wird fast alles Ammoniak aus der wässerigen Flüssigkeit gewonnen, welche bei der Darstellung des Leuchtgases als Nebenproduct auftritt; nur verhältnissmässig geringe Mengen werden aus den Nebenproducten, welche bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes und der Knochenkohle abfallen, dargestellt.

Die Steinkohle, welche aus den Ueberresten einer untergegangenen Pflanzenwelt besteht, enthält ungefähr 2 Proc. Stickstoff, welcher bei der trockenen Destillation zum grössten Theil in Ammoniak verwandelt wird, das sich in dem zugleich gebildeten Wasser auflöst. Das erhaltene Ammoniakwasser, welches neben freiem Ammoniak auch

[1]) Proc. Roy. Soc. 21, 281.

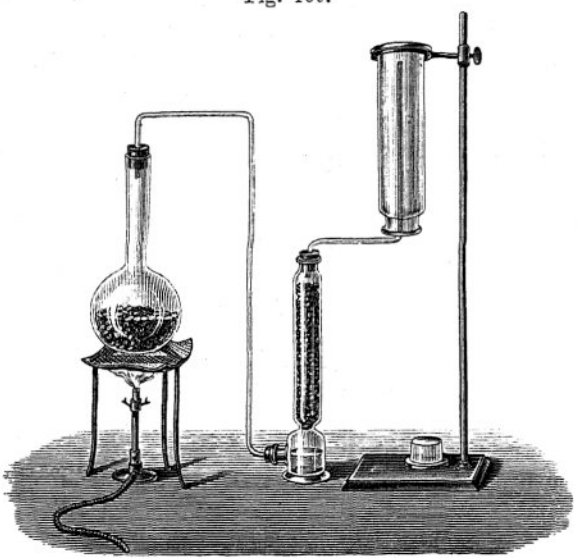
Schwefelammonium, kohlensaures, thioschwefelsaures und schwefelcyansaures Ammoniak enthält, wird mit Kalk in eisernen Kesseln destillirt und das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, die Lösung eingedampft und der zurückbleibende Salmiak durch Sublimation gereinigt. Meist stellt man schwefelsaures Ammoniak dar, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Erhitzen mit Kochsalz in Salmiak verwandelt wird.

Um Ammoniak darzustellen, erhitzt man ein Gemisch von zerriebenem Salmiak mit einem Ueberschuss von zu Pulver gelöschtem Kalk:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Man nimmt gewöhnlich auf einen Theil Salmiak zwei Theile Kalk, um sicher zu sein, dass das Salz vollständig zersetzt wird, und erhitzt

Fig. 159.

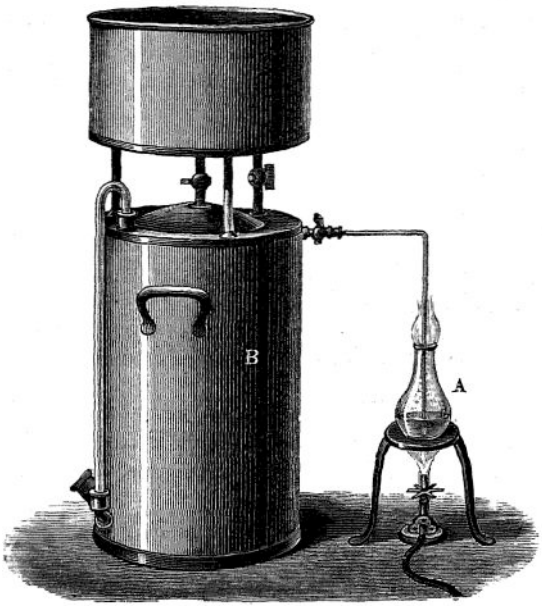


die Mischung in einem Kolben auf einem Drahtnetze. Will man das Gas vollständig trocken haben, so muss man es durch eine Glasröhre oder einen Cylinder leiten, welche mit Stückchen von frisch gebranntem Aetzkalk gefüllt sind; Schwefelsäure kann man nicht gebrauchen, da sie sich mit dem Gase vereinigt, und Chlorcalcium ebenfalls nicht, weil es Ammoniak absorbirt.

Um es aufzusammeln, muss man Quecksilber als Sperrflüssigkeit nehmen; man kann es aber auch wie Wasserstoff durch Verdrängung der Luft in einem umgekehrten Cylinder, Fig. 159, auffangen, da es 0,586 mal leichter als Luft ist. Ein Liter wiegt bei 0^0 und Normaldruck 0,76193 g.

(280) Das Ammoniakgas riecht sehr eigenthümlich und stechend und bläut rothes Lackmus wie die Alkalien. Durch Druck oder Kälte wird es zu einer beweglichen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche Faraday 1823 auf die Weise erhielt, dass er in den einen Schenkel seiner früher beschriebenen Röhre die feste Verbindung von Silberchlorid und Ammoniak brachte, welche entsteht, wenn man wasserfreies Ammoniak mit trockenem Silberchlorid zusammenbringt. Diese Verbindung, $AgCl(NH_3)_2$, schmilzt bei 38° und zersetzt sich bei 115° in ihre Bestandtheile, und der Druck des Gases wird bald genügend, um einen Theil zu verflüssigen, besonders wenn man den anderen

Fig. 160.



Schenkel der Röhre in eine Kältemischung taucht. Lässt man die Röhre erkalten, so verschwindet die Flüssigkeit, indem sie vom Silberchlorid wieder absorbirt wird.

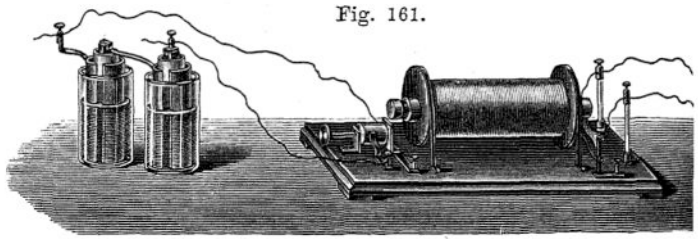
Ammoniakgas verflüssigt sich auch, wenn man es in eine Glasröhre leitet, welche durch ein Gemisch von Eis und krystallisirtem Calciumchlorid auf — 40° abgekühlt ist. Das flüssige Ammoniak bricht das Licht stark und siedet bei — 33,7° (Bunsen). Kühlt man es durch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether auf — 75° ab, so erstarrt die Flüssigkeit zu durchsichtigen Krystallen, welche einen nur schwachen Geruch haben (Faraday).

Wie andere durch Druck verflüssigte Gase, hat auch das flüssige Ammoniak einen hohen Ausdehnungscoëfficienten, nämlich 0,00204;

sein specifisches Gewicht ist bei 0^0, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, 0,06234 [1]). Die Spannkraft seines Dampfes ist bei 0^0 gleich 4,4, bei $15{,}5^0$ gleich 6,9 und bei 28^0 gleich 10 Atmosphären.

(281) Das Ammoniak lässt sich nicht durch eine Flamme entzünden, aber ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff ist brennbar und giebt eine fahle Flamme; die Verbrennlichkeit lässt sich auch so zeigen, dass man das Gas in die untere Oeffnung eines Bunsen'schen Brenners einströmen lässt, dessen Flamme sich dann bedeutend vergrössert und eine gelbliche Farbe annimmt. Leitet man Sauerstoff auf die Oberfläche einer concentrirten warmen Lösung von Ammoniak in Wasser, welches in einem grossen Kolben enthalten ist, und bringt eine Flamme an die Mündung der Sauerstoffröhre, so entstehen blitzartige Flammen, welche von Explosionen begleitet sind. Wenn man aber einen raschen Sauerstoffstrom in concentrirte kochende Ammoniaklösung leitet, die in einem weithalsigen Kolben enthalten ist, und der

Fig. 161.



Mündung desselben eine Flamme nähert, so entzündet sich das entweichende Gasgemisch und verbrennt mit grosser, gelber Flamme, Fig. 160 (a. v. S.). Die Verbrennungsproducte des Ammoniaks sind Wasser, Stickstoff und Salpetersäure.

Die Zusammensetzung des Ammoniaks lässt sich leicht durch das Eudiometer, Fig. 161, feststellen. Das Volum des Gases wird, wenn das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht, genau abgelesen, und dann lässt man elektrische Funken so lange durch das Gas schlagen, als noch eine Vergrösserung des Volums stattfindet.

Nach dem Erkalten bringt man das Quecksilber wieder in beiden Schenkeln auf dieselbe Höhe und findet dann, dass das Volum des Gases sich verdoppelt hat, indem es in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen ist.

Ein Volum Stickstoff und drei Volume Wasserstoff gleich zwei Volumen Ammoniakgas, folglich liefert ein Volum Ammoniakgas bei der Zersetzung zwei Volume Stickstoff und Wasserstoff. Man fügt nun so viel reinen Sauerstoff hinzu, dass im Gemisch etwa 35 Proc. enthalten sind und explodirt mit dem elektrischen Funken. Aus der

[1]) Jolly, Ann. 117, 181.

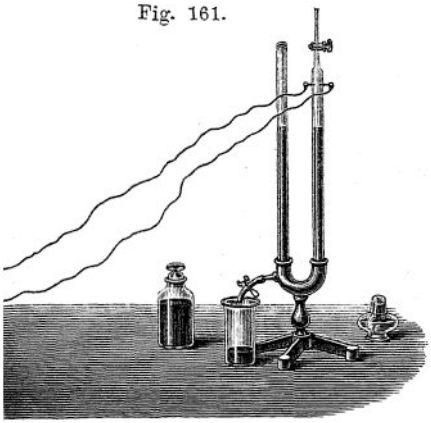
Volumverminderung lässt sich leicht die Menge des Wasserstoffes und Stickstoffes berechnen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Volum	des Ammoniaks	20,0
„	des Stickstoffes und Wasserstoffes .	40,0
„	nach Zusatz von Sauerstoff . . .	157,5
„	nach der Explosion	112,5.

Fig. 162.

Es sind folglich 45 Raumtheile verschwunden, von denen 30 Raumtheile Wasserstoff sind, und folglich enthalten zwei Raumtheile Ammoniak drei Raumtheile Wasserstoff und einen Raumtheil Stickstoff.

Fig. 161.



(282) Dass zwei Raumtheile Ammoniak einen Raumtheil Stickstoff enthalten, lässt sich auch durch einen Versuch beweisen, den Hofmann[1]) wie folgt beschreibt:

„Der Versuch wird in einer Glasröhre von 1 bis 1,5 m Länge angestellt, deren eines Ende geschlossen, während das andere offen und in einer Entfernung von etwa 5 cm von der Mündung mit einem gut eingeschliffenen Glashahn versehen ist, dessen Bohrung die Weite von mindestens 4 mm besitzt, um dem Gase einen unbehinderten Durchgang zu gestatten (Fig. 163 a. f. S.). Das durch den Hahn abgeschlossene Volum ist in drei gleiche Theile getheilt, welche durch übergeschlungene Kautschukringe angedeutet sind. Zur Anstellung des Versuches wird die Chlorröhre mit lauwarmem Wasser gefüllt, in der Wasserwanne umgestülpt, durch einen Halter befestigt und auf die gewöhnliche Weise mit reinem Chlor gefüllt (Fig. 164 a. f. S.). Nach dem Füllen lässt man sie noch einige Minuten über der Chlorentwickelungsröhre stehen, damit sie sich abkühlt und damit die an der inneren Wand anhaftende Schicht von Chlorwasser möglichst abtropft. Der Hahn wird nunmehr geschlossen, wodurch das Chlorgas von der Luft abgesperrt ist, und die Chlorröhre aus der Wanne entfernt und umgedreht, so dass die Mündung noch oben gekehrt ist. Das über dem Hahn befindliche Mündungsrohr wird jetzt etwa zu zwei Dritttheilen mit stärkster Ammoniakflüssigkeit gefüllt, welche man, nachdem

[1]) Einleitung in die moderne Chemie.

Fig. 163.

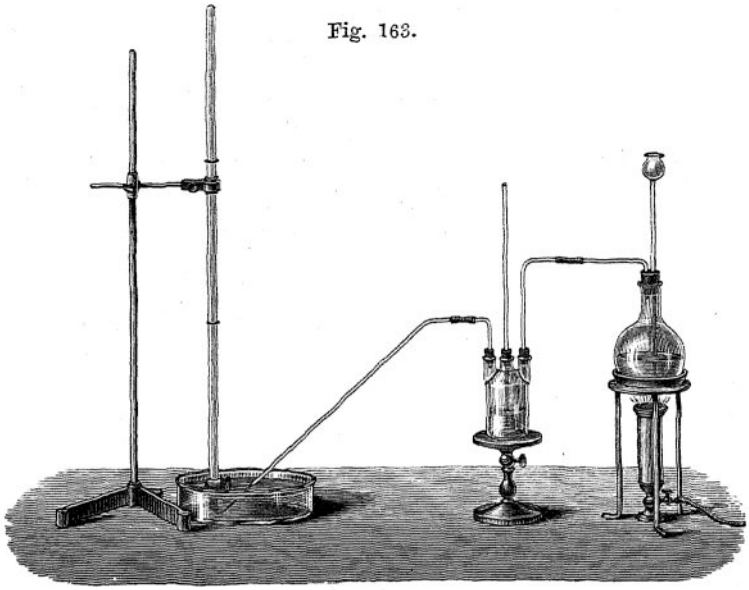
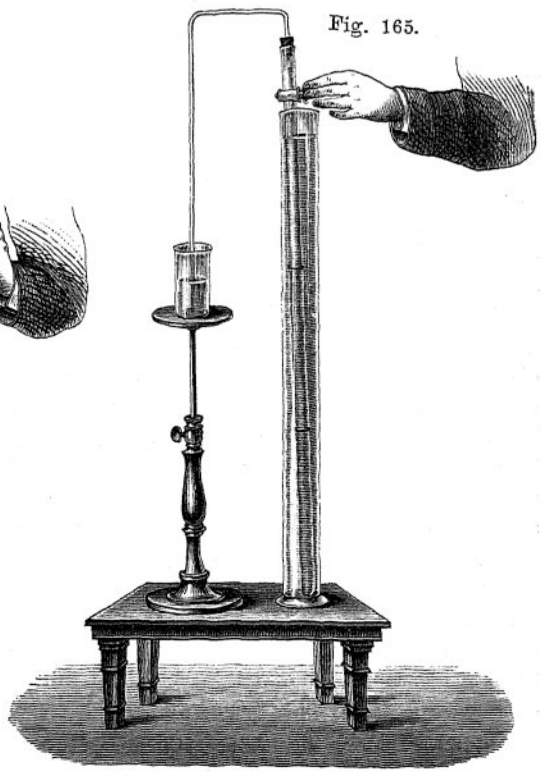


Fig. 164.

Fig. 165.



der Stöpsel aufgesetzt worden ist, durch momentanes Oeffnen des Hahnes (Fig. 166) tropfenweise in das Chlorgas eintreten lässt. Eine kleine leckende, gelblich-grüne Flamme unmittelbar unter dem Hahn bezeichnet das Zusammentreffen des Chlors mit dem Ammoniak. Bei geeigneter Stellung des Hahnes tritt die Ammoniaklösung Tropfen um Tropfen in Zwischenräumen von einigen Secunden oder selbst als feiner Strahl in die Chlorröhre, und wird alsbald unter blitzartigem Leuchten und Bildung dicker weisser Wolken in Chlorwasserstoff und Stickstoff verwandelt. Der Eintritt von Ammoniak in die Röhre muss natürlich fortdauern, bis die ganze vorhandene Chlormenge auf Kosten des Ammoniaks mit Wasserstoff versehen ist. Man lässt zweckmässig einen kleinen Ueberschuss einfliessen; eine Säule von 6 bis 8 cm ist vollkommen ausreichend. Der gebildete Chlorwasserstoff vereinigt sich alsdann mit dem überschüssigen Ammoniak zu einer Verbindung, welche wir später ausführlicher zu betrachten haben; hier genügt es zu bemerken, dass diese Verbindung in Gestalt eines weissen Anfluges auftritt, welcher das Innere der Chlorröhre bekleidet. Dieser Anflug löst sich mit Leichtigkeit im Wasser; durch gelindes Auf- und Abschwenken wird er von den Wänden der Röhre entfernt, welche nunmehr den von dem Chlor in Freiheit gesetzten Stickstoff als Gas enthält.

Dieser Stickstoff braucht jetzt nur noch auf mittlere Temperatur und Druckverhältnisse gebracht und von beigemengten Ammoniakdämpfen befreit zu werden, um messbar zu sein.

Die Temperatur, welche in Folge der Handhabung der Röhre eine etwas erhöhte ist, wird durch Eintauchen in Wasser auf die mittlere zurückgeführt. Um den Druck im Inneren der Röhre mit dem Drucke der Atmosphäre ins Gleichgewicht zu bringen und gleichzeitig die Ammoniakdämpfe zu entfernen, lassen wir durch den Hahn stark verdünnte Schwefelsäure in die Röhre treten, welche das Ammoniak in eine im Wasser lösliche, keine Dämpfe mehr bildende Verbindung verwandelt. Dies geschieht zweckmässig auf die Weise, dass wir das Mündungsstück der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure füllen, in die Mündung selbst aber den kürzeren Schenkel eines zweimal knieförmig gebogenen Rohres befestigen. Der längere Schenkel dieses Rohres taucht in ein Becherglas, welches gleichfalls verdünnte Schwefelsäure enthält, deren Oberfläche dem Atmosphärendrucke zugänglich ist (Fig. 165). Dass der Atmosphärendruck ein grösserer ist als der Druck in der Röhre, zeigt sich alsbald, wenn man den Hahn derselben öffnet. Sogleich tritt die Flüssigkeit in feinem Strahle in dieselbe ein und das Einströmen dauert fort, bis der Druck innen und aussen im Gleichgewicht ist. Nachdem auf diese Weise die anfänglichen Temperatur- und Druckverhältnisse wieder hergestellt sind, ist es nur noch nöthig, das Volum des Stickstoffes zu messen. Die Beobachtung zeigt, dass der entwickelte Stickstoff genau eine der im Beginne des Versuches auf der Röhre angemerkten drei Abtheilungen erfüllt.

Erinnern wir uns nun, dass im Anfange des Versuches diese drei Abtheilungen mit Chlor erfüllt waren, und dass wir dieses Chlor durch den Wasserstoff des Ammoniaks in Chlorwasserstoff verwandelt haben; erinnern wir uns ferner, dass sich Wasserstoff und Chlor Volum für Volum verbinden, so erhellt, dass das in der Röhre zurückgebliebene Volum Stickstoff von einer Quantität Ammoniak geliefert worden ist, welche das dreifache Volum Wasserstoff enthielt.

Es ist somit durch den Versuch festgestellt, dass sich bei der Bildung des Ammoniaks drei Volume Wasserstoff mit einem Volum Stickstoff verbunden haben."

(283) Das Ammoniak ist in Wasser sehr reichlich löslich und wird von ihm unter starker Wärmeentwickelung aufgenommen. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt ätzend und hat eine stark alkalische Reaction. 1 g Wasser löst, bei 0^0 und dem Normaldruck, 0,875 g oder 1148 ccm auf. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

Temperatur	Gramm	Temperatur	Gramm	Temperatur	Gramm
0^0	0,875	20^0	0,526	40^0	0,307
2^0	0,833	22^0	0,499	42^0	0,290
4^0	0,792	24^0	0,474	44^0	0,275
6^0	0,751	26^0	0,449	46^0	0,259
8^0	0,713	28^0	0,426	48^0	0,244
10^0	0,679	30^0	0,403	50^0	0,229
12^0	0,645	32^0	0,382	52^0	0,214
14^0	0,612	34^0	0,362	54^0	0,200
16^0	0,582	36^0	0,343	56^0	0,186
18^0	0,554	38^0	0,324		

Bei gewöhnlicher Temperatur folgt die Löslichkeit nicht dem Gesetze von Dalton und Gay-Lussac; die Abweichung vermindert sich mit der Temperaturerhöhung und bei 100^0 verschwindet sie, aber nur bei einem Drucke, welcher grösser als eine Atmosphäre ist, da kochendes Wasser unter dem gewöhnlichen Luftdrucke das Gas nicht in Lösung hält[2]).

Ueber die Gehalte einer wässerigen Ammoniaklösung an Ammoniak liefern die folgenden Tabellen Angaben:

---

[1]) Roscoe und Dittmar, Ann. Chem. Pharm. **110**, 140. — [2]) Sims, Ann. Chem. Pharm. **118**, 333.

Tabelle von Otto.

Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak
0,9517	12,0	0,9607	9,625	0,9697	7,25
0,9521	11,875	0,9612	9,5	0,9702	7,125
0,9526	11,75	0,9616	9,375	0,9707	7,0
0,9531	11,625	0,9621	9,25	0,9711	6,875
0,9536	11,5	0,9626	9,125	0,9716	6,75
0,9540	11,375	0,9631	9,0	0,9721	6,625
0,9545	11,25	0,9636	8,875	0,9726	6,5
0,9550	11,125	0,9641	8,75	0,9730	6,375
0,9555	11,0	0,9645	8,625	0,9735	6,25
0,9556	10,95	0,9650	8,5	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,0
0,9564	10,75	0,9659	8,25	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,75
0,9574	10,5	0,9669	8,0	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,5
0,9583	10,25	0,9678	7,75	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,25
0,9593	10,0	0,9688	7,50	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,0
0,9602	9,75				

Tabelle nach Carius (Dichte bei 14°).

Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak
0,8844	36,0	0,8907	33,0	0,8976	30,0
0,8848	35,8	0,8911	32,8	0,8981	29,8
0,8852	35,6	0,8916	32,6	0,8986	29,6
0,8856	35,4	0,8920	32,4	0,8991	29,4
0,8860	35,2	0,8925	32,2	0,8996	29,2
0,8864	35,0	0,8929	32,0	0,9001	29,0
0,8868	34,8	0,8934	31,8	0,9006	28,8
0,8872	34,6	0,8938	31,6	0,9011	28,6
0,8877	34,4	0,8943	31,4	0,9016	28,4
0,8881	34,2	0,8948	31,2	0,9021	28,2
0,8885	34,0	0,8953	31,0	0,9026	28,0
0,8889	33,8	0,8957	30,8	0,9031	27,8
0,8894	33,6	0,8962	30,6	0,9036	27,6
0,8898	33,4	0,8967	30,4	0,9041	27,4
0,8903	33,2	0,8971	30,2	0,9047	27,2

Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak	Specifisches Gewicht der Lösung	Procente an Ammoniak
0,9052	27,0	0,9314	18,0	0,9631	9,0
0,9057	26,8	0,9321	17,8	0,9639	8,8
0,9063	26,6	0,9327	17,6	0,9647	8,6
0,9068	26,4	0,9333	17,4	0,9654	8,4
0,9073	26,2	0,9340	17,2	0,9662	8,2
0,9078	26,0	0,9347	17,0	0,9670	8,0
0,9083	25,8	0,9353	16,8	0,9677	7,8
0,9089	25,6	0,9360	16,6	0,9685	7,6
0,9094	25,4	0,9396	16,4	0,9693	7,4
0,9100	25,2	0,9373	16,2	0,9701	7,2
0,9106	25,0	0,9380	16,0	0,9709	7,0
0,9111	24,8	0,9386	15,8	0,9717	6,8
0,9116	24,6	0,9393	15,6	0,9725	6,6
0,9122	24,4	0,9400	15,4	0,9733	6,4
0,9127	24,2	0,9407	15,2	0,9741	6,2
0,9133	24,0	0,9414	15,0	0,9749	6,0
0,9139	23,8	0,9420	14,8	0,9757	5,8
0,9145	23,6	0,9427	14,6	0,9765	5,6
0,9150	23,4	0,9434	14,4	0,9773	5,4
0,9156	23,2	0,9441	14,2	0,9781	5,2
0,9162	23,0	0,9449	14,0	0,9790	5,0
0,9168	22,8	0,9456	13,8	0,9799	4,8
0,9174	22,6	0,9463	13,6	0,9807	4,6
0,9180	22,4	0,9470	13,4	0,9815	4,4
0,9185	22,2	0,9477	13,2	0,9823	4,2
0,9191	22,0	0,9484	13,0	0,9831	4,0
0,9197	21,8	0,9491	12,8	0,9839	3,8
0,9203	21,6	0,9498	12,6	0,9847	3,6
0,9209	21,4	0,9505	12,4	0,9855	3,4
0,9215	21,2	0,9512	12,2	0,9863	3,2
0,9221	21,0	0,9520	12,0	0,9873	3,0
0,9227	20,8	0,9527	11,8	0,9882	2,8
0,9233	20,6	0,9534	11,6	0,9890	2,6
0,9239	20,4	0,9542	11,4	0,9899	2,4
0,9245	20,2	0,9549	11,2	0,9907	2,2
0,9251	20,0	0,9556	11,0	0,9915	2,0
0,9257	19,8	0,9563	10,8	0,9924	1,8
0,9264	19,6	0,9571	10,6	0,9932	1,6
0,9271	19,4	0,9578	10,4	0,9941	1,4
0,9277	19,2	0,9586	10,2	0,9950	1,2
0,9283	19,0	0,9593	10,0	0,9959	1,0
0,9289	18,8	0,9601	9,8	0,9967	0,8
0,9296	18,6	0,9608	9,6	0,9975	0,6
0,9302	18,4	0,9616	9,4	0,9983	0,4
0,9308	18,2	0,9623	9,2	0,9991	0,2

In Alkohol ist das Ammoniakgas weit löslicher als in Wasser. Bei 760 mm Druck werden gelöst von:

Alkohol von	100 Proc.	96 Proc.	90 Proc.	80 Proc.	70 Proc.	60 Proc.	50 Proc.
1) bei 0°:							
Gewichtsproc. NH_3	130,5	146,0	173,0	206,5	—	246,0	304,5
Specif. Gewicht. .	0,782	0,783	0,80	0,808	—	0,830	0,835
Löslichkeitscoëfficient	209,5	245	302,5	390	—	504,5	677,7
2) bei 10°:							
Gewichtsproc. NH_3	108,5	120,0	137,5	167	—	198,2	227
Specif. Gewicht. .	0,787	0,803	0,794	0,80	—	0,831	0,85
Löslichkeitscoëfficient	164,3	186	234,4	288	—	373	438,6
3) bei 20°:							
Gewichtsproc. NH_3	75	97,5	102	119,7	137,5	152,5	182,7
Specif. Gewicht. .	0,791	0,788	0,795	0,82	0,829	0,842	0,869
Löslichkeitscoëfficient	106,6	147,8	158,3	190,5	223	260,8	338,2
4) bei 30°:							
Gewichtsproc. NH_3	51,5	74,0	77,0	81,75	100,3	129,5	152,0
Specif. Gewicht. .	0,798	0,791	0,796	0,826	—	0,846	0,883
Löslichkeitscoëfficient	97,0	106,7	114,0	121,6	—	211,6	252

Die Lösung des Ammoniaks in Alkohol eignet sich besonders zur Darstellung von reinem Ammoniakgas, welches, wenn erforderlich, durch Aetzkalk getrocknet wird.

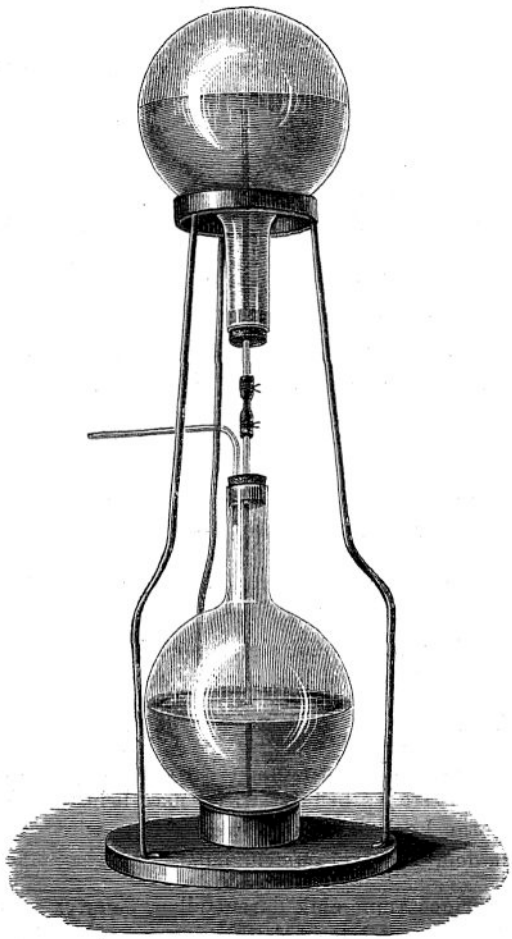
Die grosse Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser zeigt man am besten mit demselben Apparate, Fig. 166 (a. f. S.), welcher zur Illustration der Löslichkeit des Chlorwasserstoffes benutzt wird; man bringt dann in den untersten Kolben rothe Lackmuslösung, welche blau wird, sobald sie in den oberen mit dem Gase zusammenkommt.

(284) Um reines, wässeriges Ammoniak darzustellen, benutzt man den Apparat Fig. 167 (a. S. 455) und wäscht das Gas, um es von übergerissenen Kalk- oder Salmiaktheilchen zu befreien, mit wenig Wasser. Sobald das Waschwasser mit dem Gase gesättigt ist, lässt man das Ammoniak durch destillirtes Wasser absorbiren und kühlt das Gefäss gut ab.

Der im Handel vorkommende Salmiakgeist wird jetzt häufig, anstatt aus Salmiak, direct aus dem Gaswasser dargestellt. Man erhitzt dasselbe in eisernen Kesseln von etwa 50 hl Inhalt unter Zusatz von Kalk, hält die Masse durch ein Rührwerk in Bewegung, um eine innige

Mischung zu erzeugen und lässt das entweichende Gas erst durch ein langes System von Kühlröhren gehen, ehe es in die Wasch- und Condensationsapparate gelangt. Die letzteren sind unter sich mit Röhren verbunden, welche Holzkohle enthalten, in der alle noch anwesenden empyreumatischen Stoffe zurückbleiben. Durch genügende Länge der Röhrenleitung und Benutzung mehrerer Waschflaschen kann man so chemisch reinen Salmiakgeist erzeugen.

Fig. 166.



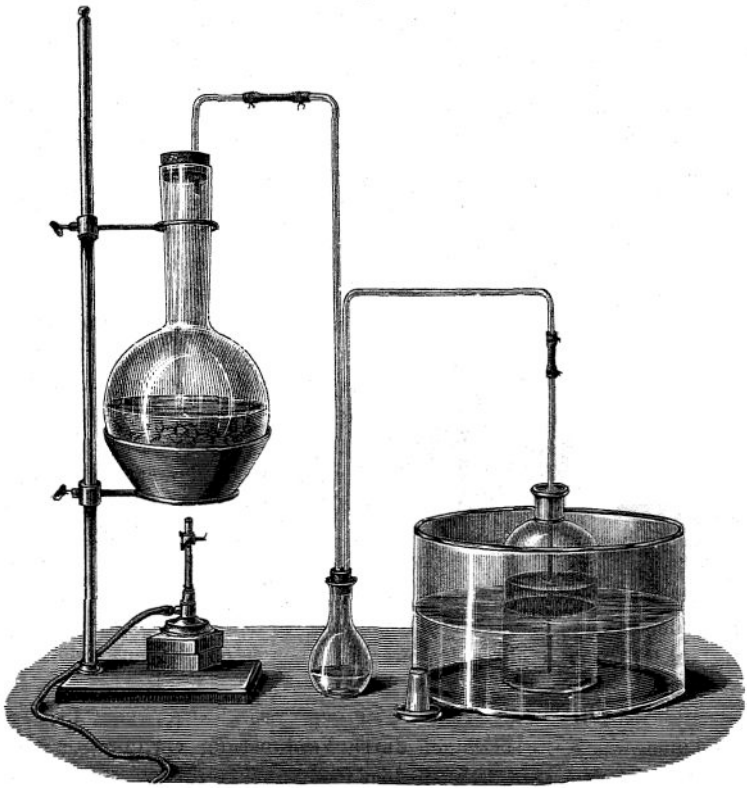
Lässt man einen raschen Luftstrom durch eine concentrirte Ammoniaklösung streichen, so verdunstet das Gas unter solcher Wärmebindung, dass die Temperatur der Flüssigkeit auf -40^0 sinkt und Quecksilber darin gefriert.

(285) Das Ammoniak wird zur Darstellung von künstlichem Eis benutzt. Die Carré'sche Eismaschine, Fig. 168 (a. S. 456), besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche mit einer gebogenen Röhre verbunden sind. Der Cylinder *A* enthält eine bei 0^0 gesättigte, wässerige Ammoniaklösung; dieselbe wird allmälig erwärmt und zugleich das Gefäss *B* durch kaltes Wasser gut gekühlt; das Ammoniak wird durch die Wärme aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über sieben Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen Gefäss *B*. Ist das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so bringt man den Cylinder *A* in kaltes Wasser, und die zu frierende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder *D* und steckt denselben in den Hohlraum (*E*) des Gefässes *B*. Das Ammoniak verflüchtigt sich wieder sehr rasch,

da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird und kein Druck im Inneren des Apparates ist; hierdurch erkaltet das Gefäss *B* rasch unter den Gefrierpunkt, und Eisbildung findet statt.

Die grösseren Carré'schen Apparate, in welchen die Darstellung von Eis ununterbrochen im Gange bleibt, sind etwas complicirter eingerichtet; dieselben erzeugen 10 kg Eis für je 1 kg verbrannter Steinkohle [1]).

Fig. 167.



Die Verdichtung des Ammoniakgases durch Druck und die Erzeugung von Kälte beim Verdampfen kann leicht in der Vorlesung gezeigt werden.

Der Apparat besteht in seinem Haupttheile aus zwei starkwandigen Glasröhren *a* und *b*, Fig. 169 (a. S. 457), welche unten zugeschmolzen und oben durch die Röhren *cc* und *dd* mit einander verbunden sind.

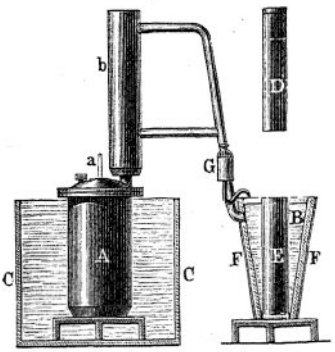
---

[1]) Neuerdings sind auch Eismaschinen in Gebrauch gekommen, in welchen die Kälte durch die Verdampfung von Aether oder flüssigem Schwefeldioxyd erzeugt wird.

d d verläuft bei *l* in eine engere Röhre *m m* und ist an derselben Stelle mit *a* zugelöthet. *a* wird bis zu drei Viertel mit einer bei 8° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol gefüllt und in den Fusscylinder *A* eingesetzt. Durch den Kork des Cylinders geht die Heberröhre *g* und das Rohr *f f* bis auf den Boden des Cylinders. Um den Versuch auszuführen, wird *A* bis zu drei Viertel mit warmem *Wasser gefüllt, der Hahn h aufgedreht und die Röhre b in Eiswasser* getaucht. Darauf bringt man das Wasser im Kolben rasch zum Sieden; dadurch wird das Wasser in *A* bald auf 100° erhitzt, das Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben und durch seinen eigenen Druck in *b* verdichtet.

Vergrössert sich das Volumen nicht weiter, so unterbricht man das Sieden, lässt durch den Heber die Hälfte des heissen Wassers ausfliessen, setzt kaltes hinzu und wiederholt diese Operation noch zweimal. Das abgekühlte Wasser wird darauf durch Eiswasser ersetzt und der Cylinder *B* entfernt, wodurch das Ammoniak zu verdampfen anfängt und wieder vom Alkohol verschluckt wird; dieser Vorgang findet aber wegen der geringen Oberfläche nur langsam statt. Dreht man aber jetzt den Hahn zu, so wird das über dem Alkohol befindliche Gas absorbirt, das vorher im Apparate herrschende Gleichgewicht wird gestört und sehr bald strömt das Gas durch *m m* in den Alkohol und wird da *so rasch* verschluckt, dass das flüssige Ammoniak in lebhaftes Sieden geräth. Ein mit Wasser gefülltes Probirrohr, über *b* geschoben, friert alsbald an.

Fig. 168.



Man benutzt jetzt zur Erzeugung von Kälte ebenfalls noch Maschinen, die Kälte erzeugen durch Verdunstung verflüssigter Gase, man unterscheidet aber je nach dem Princip[1]):

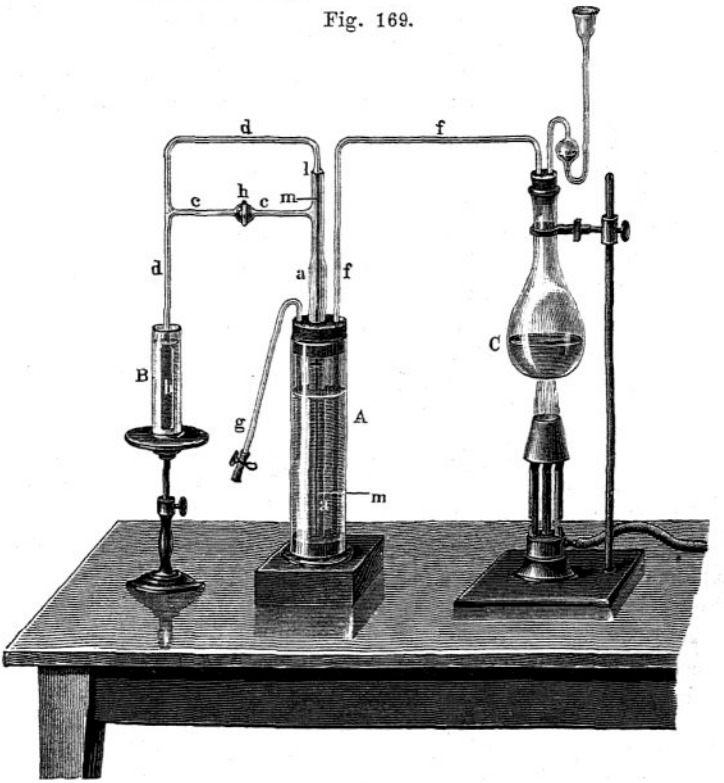
a) Compressionsmaschinen, welche wasserfreie Gase, wie NH_3, SO_2 etc. durch eine Druckpumpe unter gleichzeitiger Abkühlung mit kaltem Wasser zur Flüssigkeit verdichten und nachher durch Verringerung des Drucks wieder verdampfen lassen, und

b) Absorptionsmaschinen, welche Flüssigkeiten dadurch zum raschen Verdampfen bringen, dass sie die Dämpfe derselben durch ein Lösungsmittel rasch absorbiren lassen, z. B. NH_3 durch Wasser, Wasser durch Schwefelsäure. Die ältere Construction von Carré 1860 ist eine Absorptionsmaschine; von Compressionsmaschinen ist namentlich das

[1]) Ost, Techn. Chem. II. Aufl., S. 33.

System „Linde“ im Gebrauch, bestehend in der Hauptsache aus der Pumpe (Compressor), dem Verdichter (Condensator) und dem Verdampfer (Refrigerator, Eisbildner), welche ein geschlossenes System bilden, in welchem der Ammoniak kreist.

Fig. 169.



Bei Weitem die grösste Anwendung unter den benutzten Flüssigkeiten findet das Ammoniak wegen seiner günstigen physikalischen Eigenschaften. Die Dampfspannungen betragen:

	NH_3	SO_2	CO_2
— 30° C.	1,15 Atm.	0,38 Atm.	14,66 Atm.
— 20° „	1,84 „	0,63 „	19,92 „
— 10° „	2,83 „	1,00 „	26,76 „
0° „	4,21 „	1,53 „	35,40 „
+ 10° „	6,07 „	2,26 „	45,95 „
+ 20° „	8,51 „	3,24 „	58,84 „
+ 30° „	11,62 „	4,52 „	(31° kritische Temperatur)
+ 40° „	15,50 „	6,15 „	

Ausser zur Erzeugung von Kälte wird das Ammoniak benutzt in der Fabrikation der Soda und der Anilinfarben und in Bereitung des

Indigos. Auch in der Pharmacie und im Laboratorium findet es vielfache Verwendung.

Die Bildungswärme des Ammoniaks ist nach Thomson gleich 11887 cal. Wird Ammoniakgas von Wasser aufgenommen, so werden 8435 cal. entwickelt, während die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen in wässeriger Lösung 20322 cal. beträgt.

Das Ammoniak besitzt im gasförmigen Zustande, sowie in wässeriger Lösung stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche bei den Alkalimetallen (Band II) näher beschrieben werden, da die Ammoniumsalze die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen des Kaliums und Natriums besitzen. So vereinigen sich:

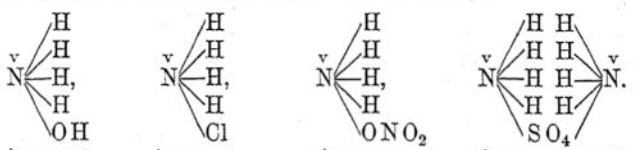
$NH_3 + HCl$ zu Chlorammonium, NH_4Cl, analog dem Chlorkalium, KCl, und Chlornatrium, NaCl;

$NH_3 + HNO_3$ zu Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, analog dem Kaliumnitrat, KNO_3, und Natriumnitrat, $NaNO_3$;

$2NH_3 + H_2SO_4$ zu Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, analog dem Kaliumsulfat, K_2SO_4, und Natriumsulfat, Na_2SO_4.

In den Ammoniumsalzen nimmt man die Gruppe (Radical) NH_4, welche indess nicht isolirbar ist, und die Rolle eines einwerthigen Metalles spielt, als bestehend an. Eine Lösung von Ammoniakgas in Wasser ist demnach als Ammoniumhydroxyd, $NH_4.OH$, analog dem Kalium- und Natriumhydroxyd, KOH, NaOH. Die Existenz des Ammoniumhydroxyds in Lösung scheint indess noch sehr fraglich. So hat Thommasi[1]) constatirt, dass die durch den Versuch bestimmte Bildungswärme der Hydroxyde von den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden übereinstimmend ist mit der berechneten. Für Ammoniumhydroxyd ist dies keineswegs der Fall; die berechnete Bildungswärme ist gleich 54,2 und gefunden wurde nur 21. Cailletet und Bordet[2]) wollen das Ammoniumhydroxyd in Form weisser Nebel beobachtet haben, als dieselben eine gesättigte Lösung von Ammoniak mit gasförmigem Ammoniak unter Druck zusammenbrachten. Hervorzuheben ist noch, dass eine wässerige Ammoniaklösung schlechter Leiter der Elektricität ist, während die Hydroxyde der genannten Metalle die Elektricität wie die Salze derselben leiten.

Nimmt man in den Ammoniumsalzen das Ammonium als bestehend an, so ist der Stickstoff in den Salzen fünfwerthig:



[1]) Compt. rend. 98, 812. — [2]) Ibid. 98, 58.

Betrachtet man aber, im Gegensatz hierzu, die Ammoniumsalze als moleculare Verbindungen von Ammoniak und Säure (und das Ammoniumhydroxyd als eine solche von Ammoniak und Wasser), so ist der Stickstoff in denselben dreiwerthig und die Verbindungen haben die folgende Zusammensetzung:

$\overset{III}{N}H_3 . H_2O$,	$\overset{III}{N}H_3 . HCl$,	$\overset{III}{N}H_3 . HNO_3$,	$2\,NH_3 . H_2SO_4$.
Ammoniak-hydrat	chlorwasserstoff-saures Ammoniak	salpetersaures Ammoniak	schwefelsaures Ammoniak

Die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff wird durch das Verhalten gewisser Ammoniumverbindungen (sogenannte substituirte Ammoniumverbindungen, siehe daselbst), unterstützt, während die für Annahme von dreiwerthigem Stickstoff hervorgehobenen Gründe wenig überzeugend sind.

(286) Nachweisung und Bestimmung des Ammoniaks. Um sehr kleine Mengen von Ammoniak nachzuweisen, benutzt man das Verfahren von Nessler, welches schon unter dem Capitel Wasser beschrieben wurde (§. 162). Grössere Mengen von Ammoniak geben sich durch ihren Geruch kund. Das Gas ist ferner daran zu erkennen, dass es rothes Lackmuspapier bläut und mit starker Salzsäure dicke, weisse Nebel erzeugt. Aus Ammoniumsalzen wird das Ammoniak durch Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Um Ammoniak quantitativ zu bestimmen, leitet man es in überschüssige verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalte und ermittelt den Ueberschuss derselben durch Titration mit Natronlösung von bestimmtem Gehalte, oder man fängt es in Salzsäure auf, versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird dann mit kaltem, starkem Weingeist gewaschen, wobei die gelbe, krystallinische Verbindung $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ zurückbleibt, welche man entweder bei 100° trocknet und wägt, oder durch Glühen in metallisches Platin überführt, welches gewogen wird. Aus beiden Daten lässt sich die Menge des Ammoniaks leicht berechnen.

Hydrazin oder Diamid, N_2H_4.

Diese Verbindung wurde 1887 von Curtius durch Einwirkung einer heissen verdünnten Lösung von Triazoessigsäure erhalten; die Zusammensetzung der letzteren wird durch die Formel $C_3H_3N_6(COOH)_3$ ausgedrückt und enthält die Verbindung dreimal die Gruppe $-N=N-$[1]). Das Hydrazin ist seitdem noch aus anderen organischen Verbindungen dargestellt worden, welche zwei Stickstoffatome unter einander verbunden enthalten; von letzteren mag das Amido-

[1]) Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1632.

guanidin erwähnt werden, welches die Constitution $NH_2.C(NH).NH.NH_2$ hat. Da diese Substanz ohne Schwierigkeit aus dem Ammoniumthiocyanat entsteht, so bildet dieselbe eine geeignete Ausgangssubstanz grösserer Mengen von Hydrazin. Die Darstellung der Substanz, deren intermediäre Verbindungen erst später beschrieben werden, ergiebt sich aus Folgendem. Das Ammoniumthiocyanat, NH_4CNS, wird einige Zeit bei constanter Temperatur bei 170° bis 180° erhitzt, und der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Guanidinthiocyanat besteht, zuerst mit starker Schwefelsäure und dann mit etwas rauchender Schwefelsäure erhitzt, das Gemisch nach dem Erkalten mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 gemischt und das Ganze mit Wasser geschüttelt. Rohes Nitroguanidin, $NH_2.C(NH).NH.NO_2$, scheidet sich aus und wird mit Zinkstaub, auf Zusatz einer genügenden Menge Essigsäure, reducirt. Die durch Reduction von 208 g Nitroguanidin erhaltene Lösung wird durch Eindampfen auf 1200 ccm gebracht, mit einer Lösung von 260 g kaustischer Soda in 500 ccm Wasser vermischt und 8 bis 10 Stunden gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird vom Natriumhydrocarbonat, welches sich ausscheidet, abgegossen und mit 260 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt; der grössere Theil des Hydrazins scheidet sich als Sulfat aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein ist[1]). Freies Hydrazin ist bislang in reinem Zustande noch nicht erhalten worden, in Folge der Leichtigkeit, mit welcher es sich mit Wasser zu einem Hydrat verbindet; bisher ist es nicht gelungen, mit Hülfe der stärksten Wasser entziehenden Mittel, das Hydrazinhydrat in Hydrazin überzuführen. Wird das Hydrat mit wasserfreiem Baryt in einer zugeschmolzenen Röhre auf 170° erhitzt und letztere nach dem Abkühlen geöffnet, so entweicht ein Gas von äusserst stechendem Geruch, welches an der Luft raucht und wahrscheinlich aus freiem Hydrazin besteht.

(287) Hydrazinhydrat, $N_2H_4.H_2O$, wird am besten durch Destillation von Hydrazinsulfat mit Kalilauge in einer Silberretorte, welche, ohne Gummi oder Kork, mit einer silbernen Condensationsröhre verbunden ist, dargestellt; die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis der letzte Tropfen übergegangen ist. Die erhaltene Flüssigkeit unterwirft man der fractionirten Destillation, durch welche das Hydrazinhydrat von dem beigemengten Wasser getrennt wird. Das Hydrazinhydrat bildet eine fast geruchlose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche stark an der Luft raucht und in geschlossenen Gefässen unversehrt aufbewahrt werden kann; es siedet ohne Zersetzung bei 118,5°, bei einem Druck von 735,5 mm und erstarrt in einer Mischung von fester, trockener Kohlensäure und Aether, schmilzt aber wieder bei — 40°. Das specifische Gewicht beträgt bei 21° 1,0305; die Dampfdichte desselben bei 100°, unter vermindertem Druck, entspricht der Formel $N_2H_4.H_2O$.

[1]) Thiele, Ann. Chem. Pharm. 270, 1.

Bei 170° zerfällt das Hydrazinhydrat in Hydrazin und Wasser, bei Erhöhung der Temperatur wächst auch die Dampfdichte, bis dieselbe schliesslich dem Doppelten der bei 100° beobachteten entspricht. Die Ursache dieses abnormen Verhaltens ist noch nicht aufgeklärt. In wässeriger Lösung giebt die Moleculargewichtsbestimmung Zahlen, entsprechend der Formel $N_2H_4 . 2H_2O$.

Hydrazinhydrat greift Glas stark an und zerstört Korksubstanz; es bildet ein sehr starkes Gift für niedere Organismen [1]). Es ist eines der stärksten Reductionsmittel und fällt alle leichter reducirbaren Metalle selbst in der Kälte. Das Hydrazinhydrat bildet eine starke Base und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallirbaren Salzen, von welchen die meisten in Wasser löslich sind. Im Gegensatz zu Ammoniak bildet dasselbe mit Wasserstoffsäuren verschiedene Reihen von Salzen, so beispielsweise mit Chlorwasserstoff zwei Salze, $N_2H_4 . HCl$ und $N_2H_4 . 2HCl$, mit Jodwasserstoff drei Salze, $N_2H_4 . HJ$, $N_2H_4 . 2HJ$ und $3N_2H_4 . 2HJ$ [2]). Dieselben werden in Band II beschrieben werden.

Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H.

(288) Diese interessante Substanz ist gleich der vorhergehenden von Curtius entdeckt worden, der dieselbe durch Einwirkung von Nitriten auf Hydrazinderivate erhielt, wobei die Reaction ebenso verläuft wie bei der Einwirkung der Nitrite auf Ammoniak. Wie schon erwähnt, führt letztere zur Stickstoffbildung, nach der Gleichung:

$$NH_4Cl + NaNO_2 = N_2 + NaCl + 2H_2O.$$

Die Bildung von Azoimid wird in ähnlicher Weise durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + NO.OH = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O$$

dargestellt. Wenn nun eine verdünnte Azoimidlösung erhalten werden soll, so kann das Hydrazin selbst angewendet werden [3]), in der Regel ist es aber vorzuziehen, ein organisches Derivat desselben zu verwenden, in welchem eins der Wasserstoffatome durch ein organisches Radical ersetzt ist. Curtius verwandte zu seinen Versuchen das Hippurylhydrazin:

$C_6H_5 . CO . NHCH_2 . COOH$ = Hippursäure,
$C_6H_5 . CO . NHCH_2 . CO . NH . NH_2$ = Hippurylhydrazin.

---

[1]) Loew, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3203. — [2]) Curtius und Jay, Journ. Prakt. Chemie [2] **39**, 33. Curtius und Schultz, Journ. Prakt. Chemie [2] **42**, 521. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 1263.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf letzteres liefert dasselbe Nitrosohippurylhydrazin:

$$C_6H_5CONH.CH_2.CO.NH.NH_2 + NO.OH$$
$$= H_2O + C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.N\begin{matrix}NH_2\\NO\end{matrix}.$$

Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, unter Bildung von Hippursäure und Azoimid [1]):

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.N\begin{matrix}NH\\NO\end{matrix} = \underbrace{H.N\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}}_{\text{Azoimid}} + C_6H_5.CO.NHCH_2.COOH.$$

Das Azoimid destillirt beim Kochen der Lösung mit dem Wasser über, welche Lösung zuerst angesäuert werden muss, wenn ein Alkali zur Zersetzung (Hydrolyse) angewendet wurde. Zahlreiche Derivate des Azoimids, in welchem das Wasserstoffatom durch ein organisches Radical ersetzt war, sind lange bekannt gewesen, von welchen das am leichtesten zu bereitende das Phenylderivat $C_6H_5N\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$ ist (siehe Band III), welche Substanz unter dem Namen Diazobenzimid geläufig ist. Diese Verbindung selbst kann nicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Azoimid umgewandelt werden, Noelting, Grandmongin und Michel [2]) haben gefunden, dass, wenn gewisse Säureradicale, wie die Gruppe NO_2, in die Phenylgruppe eingeführt werden, das resultirende Azoimid aus der Muttersubstanz durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren erhalten werden kann. Tilden und Millar [3]) haben nachgewiesen, dass Diazobenzimid durch Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 in ein Nitroderivat, $C_6H_4(NO_2)N.\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$ übergeht, und dass diese Verbindung, beim Kochen mit alkoholischem Kali und darauf folgendem Ansäuern, Azoimid liefert, dessen verdünnte Lösung durch Destillation erzielt wird.

Eine andere passende Substanz zur Darstellung des Azoimids bildet das rohe Amidoguanidin, welches bei der Darstellung von Hydrazin erwähnt wurde; diese Substanz geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Diazoguanidinitrat, $NH_2.C(NH).NH.N:N,NO_3$, über, welches beim Kochen mit Alkalien Azoimid und Cyanamid liefert; das erstere kann durch Ansäuern und Destillation in der oben beschriebenen Art isolirt werden. Eine weitere sehr interessante Synthese von Azoimid, aus rein anorganischen Verbindungen, ist von

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3023. — [2]) Ibid. **24**, 2546; **25**, 3328. — [3]) Journ. Chem. Soc. 1893, **1**, 256.

W. Wislicenus[1]) gefunden worden, welcher ein Natriumsalz durch Einwirkung von Stickstoffoxydul auf Natriumamid erhielt:

$$NaNH_2 + N_2O = N_3Na + H_2O.$$

Das Natriumamid erhält man durch Ueberleiten von Ammoniakgas über metallisches Natrium, bei einer Temperatur von 150° bis 250°; sobald das metallische Natrium verschwunden ist, ersetzt man das Ammoniak durch Stickstoffoxydulgas und setzt das Ueberleiten so lange fort, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Das erhaltene Product wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene Lösung kann durch fractionirte Destillation concentrirt werden, bis die Lösung 91 Proc. Azoimid enthält. Reines Azoimid bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche einen höchst stechenden und unerträglichen Geruch besitzt. Es siedet bei 37° ohne Zersetzung und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Wird das Azoimid mit einem heissen Körper in Contact gebracht, so explodirt dasselbe mit grosser Gewalt, bei dieser Zersetzung wird ein hellblauer Blitz beobachtet. Die Explosion findet manchmal bei gewöhnlicher Temperatur statt, wodurch das Arbeiten mit dieser Substanz äusserst gefährlich wird. Die wässerige Azoimidlösung verhält sich wie eine starke Säure und löst leicht Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der Metallsalze. Ebenso existiren Salze mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden und mit Silber das Salz AgN_3, mit Quecksilber HgN_3; die beiden letzteren Salze sind äusserst explosiv, in ihrem sonstigen Verhalten indess mit den entsprechenden Chloriden übereinstimmend. Die wässerige Lösung der Säure verhält sich wie eine wässerige Lösung der Chlorwasserstoffsäure. Daher muss die Gruppe $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N$ selbst elektronegativ sein und in ihren chemischen Eigenschaften sich den Halogenen analog verhalten.

Die Salze, welche das Azoimid mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden bilden, sind bei weitem nicht so explosiv, wie die mit Metallen. Aus den Lösungen von Silber und Quecksilbernitrat fällt die Stickstoffwasserstoffsäure das Silber und Quecksilber quantitativ als Stickstoffsilber, AgN_3, bezw. Stickstoffquecksilber, $(N_3)_2Hg_2$, aus. Dieses Verhalten hat Curtius zur Ausscheidung und Reinigung der Stickstoffwasserstoffsäure verwerthet.

Hydroxylamin, $H_2N.OH$.

(289) Diese Base, welche Lossen 1865 entdeckte[2]), ist nur in wässeriger Lösung und in Verbindung mit Säuren bekannt; sie entsteht

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2084. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 220.

durch Einwirkung von freiwerdendem Wasserstoff auf Stickoxyd und höhere Oxyde des Stickstoffes:

$$2\,NO + 3\,H_2 = 2\,NOH_3.$$

Zur Darstellung des Hydroxylamins benutzt man reines, aus einer sauren Eisenvitriollösung entwickeltes Stickoxyd und leitet es durch eine Reihe von Kochflaschen, die granulirtes Zinn und Salzsäure enthalten[1]). Da dieses Gemisch für sich in der Kälte nur langsam Wasserstoff entwickelt, so muss man es entweder erhitzen, oder man setzt noch bequemer etwas Platinchlorid hinzu, welches auf das Zinn metallisches Platin niederschlägt und so eine galvanische Kette bildet, welche die Zersetzung der Salzsäure beschleunigt. Nach etwa zweistündiger Einwirkung giesst man die Lösung ab und schlägt das in Lösung gegangene Zinn durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt und dampft die Lösung ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol erschöpft, welcher den zugleich gebildeten Salmiak grösstentheils zurücklässt. Um kleine Mengen, die in Lösung gegangen sind, zu entfernen, setzt man einige Tropfen Platinchlorid zu, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag (Platinsalmiak) ab und dampft wieder ein, wobei salzsaures Hydroxylamin oder Oxyammoniumchlorid, NOH_4Cl, zurückbleibt. Man erhält dasselbe auch leicht, wenn man auf eine weingeistige Lösung von Aethylnitrat mit einer concentrirten, salzsauren Lösung von Zinndichlorid im richtigen Verhältniss einwirkt:

$$NO_3C_2H_5 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = NOH_3 + C_2H_6 + 3\,SnCl_4 + H_2O.$$

Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der Lösung von Schwefelwasserstoff rein gelb gefällt wird. Man destillirt nun den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat ein[2]). Reines Oxyammoniumchlorid lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren; enthält es aber Eisenchlorid oder freie Salzsäure, so verwandelt es sich nach und nach in Salmiak. Um grössere Mengen eines haltbaren Präparates darzustellen, wird die von Zinn befreite, concentrirte Lösung unter guter Abkühlung mit Soda übersättigt, um Eisen oder andere Metalle, die im Zinnchlorid oft enthalten sind, zu fällen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Aus dem Rückstande zieht heisser Alkohol salzsaures Hydroxylamin nebst etwas Salmiak aus. Letzterer thut der Haltbarkeit des Präparates keinen Eintrag und schadet nichts bei den meisten Verwendungen. Um eine Lösung der reinen Base zu erhalten, wird das reine Chlorid mit der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung eingedampft. Aus dem so gebildeten schwefelsauren Hydroxylamin erhält man durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser eine

---

[1]) Ludwig u. Heine, Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 671. — [2]) Dumreicher, Monatsh. Chem. **1**, 745.

wässerige Lösung von Hydroxylamin. Dieselbe ist geruchlos und hat eine stark alkalische Reaction; destillirt man sie, so bleibt kein Rückstand, und das Destillat enthält Ammoniak neben etwas unzersetztem Hydroxylamin.

Die Lösung des Hydroxylamins hat stark reducirende Eigenschaften und fällt aus Lösungen von Quecksilber-, Silber- und Goldsalzen die Metalle, und aus der heissen alkalischen Lösung eines Kupfersalzes augenblicklich rothes Kupferoxydul. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich noch 1 Theil Hydroxylamin in 100000 Theilen Wasser nachweisen [1]).

Fügt man zu einer neutralen Hydroxylaminlösung, Nitroprussidnatrium und eine kleine Menge von Natronlauge, so entsteht beim Kochen eine schön rothe Färbung. Salpetrige Säure zersetzt das Hydroxylamin und dessen Salze unter stürmischer Entwickelung von Stickstoffoxydul. Diese Zersetzung erfolgt in zwei Stadien, es entsteht zuerst untersalpetrige Säure,

$$HO.NH_2 + ON.OH = HO.N{:}N.OH + H_2O,$$

welche in Stickstoffoxydul, salpetrige Säure und Wasser zerfällt.

Thomson bestimmte die Bildungswärme des Hydroxylamins aus N, H_3, O und H_2O zu 24288 cal.

Die Constitution des Hydroxylamins ist endgültig noch nicht festgestellt.

Nach Lossen ist dieselbe wahrscheinlich .

Hiernach ist die Verbindung ein Ammoniak, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das einwertige Radical Hydroxyl ersetzt ist.

Hydroxylamin findet in der organischen Chemie Verwendung. In den meisten Fällen braucht man keine reine Lösung; man erhält sie einfach, indem man gleiche Molekeln Natriumcarbonat und salzsaures Hydroxylamin in wässeriger Lösung zusammenbringt [2]):

$$NOH_4Cl + Na_2CO_3 = NOH_3 + NaCl + NaHCO_3.$$

Die Salze des Hydroxylamins werden später beschrieben werden; sie zersetzen sich alle beim Erhitzen unter stürmischer Gasentwickelung; das Nitrat zerfällt dabei in Wasser und Stickoxyd:

$$NO_3H.NOH_3 = 2NO + 2H_2O.$$

Verbindungen von Stickstoff mit den Elementen der Chlorgruppe.

Chlorstickstoff.

(290) Dieser gefährliche Körper wurde 1811 von Dulong entdeckt [3]), welcher dabei ein Auge und drei Finger verlor, was ihn jedoch

[1]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 2789. — [2]) V. Meyer und Janny, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1165. — [3]) Schweigg. Journ. 8, 302.

nicht abhielt, nach seiner Heilung die Untersuchung fortzusetzen. Davy und Faraday beschäftigten sich 1813 ebenfalls mit dieser Verbindung, wobei sie sich das Gesicht mit Glasmasken schützten.

Die Zusammensetzung des Chlorstickstoffes ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; er bildet sich, wenn man Chlor in eine warme Salmiaklösung leitet, oder wenn man eine Lösung von unterchloriger Säure mit Ammoniak zusammenbringt (Balard). Leitet man den galvanischen Strom durch eine concentrirte Salmiaklösung, so scheidet sich am positiven Pol Chlorstickstoff ab (Böttger, Kolbe).

Diese Bildungen zeigen, dass der Chlorstickstoff dadurch entsteht, dass im Ammoniak Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird; die Frage, ob diese Ersetzung vollständig oder nur theilweise ist, ist durch sorgfältige Untersuchungen von Gattermann[1]) entschieden worden, welcher constatirte, dass sich keine homogene Verbindung, sondern ein Gemisch von mehr oder weniger chlorirtem Ammoniak bildet. Verdünnt man indess stark mit Wasser, und leitet etwa eine halbe Stunde Chlorgas ein, so erfolgt vollständige Umsetzung zu Chlorstickstoff. Die Analyse der Lösung wurde in der Art ausgeführt, dass eine gewogene Menge in Wasser gebracht und vorsichtig Ammoniak hinzugefügt wurde. Hierdurch wird der Chlorstickstoff nach und nach in Stickstoff und Chlorammonium zerlegt, so dass letzteres mit Hülfe von Silbernitrat in Chlorsilber umgesetzt und das Chlorsilber dem Gewichte nach bestimmt werden konnte.

Chlorstickstoff ist ein dünnes, gelbliches Oel, welches das specifische Gewicht 1,653 hat, an der Luft rasch verdunstet, eigenthümlich stechend riecht und die Augen heftig angreift. Wird Chlorstickstoff erhitzt, oder bringt man ihn in Berührung mit gewissen Körpern, wie Phosphor oder Terpentinöl, so zersetzt er sich unter Lichtentwickelung mit einer äusserst heftigen Explosion und unter Zerschmetterung selbst eiserner Gefässe. Faraday wollte einmal eine kleine Glasröhre, die einige Tropfen enthielt, mit warmem Cement verschliessen, da trat eine heftige Explosion ein und er verlor für kurze Zeit die Besinnung. Als er wieder zum Bewusstsein kam, war seine Hand noch in derselben Lage, aber ganz zerschnitten durch die Glassplitter, welche auch seine Maske verletzt hatten. Ein andermal, als die Luft aus einer Röhre, welche Chlorstickstoff enthielt, ausgepumpt wurde, fand ebenfalls eine heftige Explosion statt, und Davy trug Verletzungen davon, während bei einem ähnlichen, früheren Versuche die Verbindung ruhig verdampfte. Unter kaltem Wasser zerfällt der Chlorstickstoff von selbst unter Entwickelung von Chlor, Stickstoff, Salzsäure und salpetriger Säure.

Um diesen gefährlichen Körper in der Vorlesung zu zeigen, füllt man einen Kolben mit Chlor und bringt die Mündung in eine mit warmer Salmiaklösung gefüllte Schale, Fig. 170, in der sich ein kleines

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 751.

Bleischälchen befindet, in welchem sich der Chlorstickstoff in Tropfen ansammelt. Wenn sich eine kleine Menge gebildet hat, so nimmt man das Schälchen mit einer Zange weg, wäscht das Oel mit etwas kaltem Wasser und berührt es dann mit einer mit Terpentinöl getränkten und an einem langen Stocke befestigten Feder, wodurch eine mit einem sehr heftigen Knall verbundene Explosion entsteht.

Lässt man einen Tropfen von Fliesspapier aufsaugen und nähert es einer Flamme, so erfolgt ebenfalls eine sehr heftige Detonation.

Auf gefahrlose Weise kann man die Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffes zeigen, wenn man in eine Glasschale, Fig. 171, eine bei 28° gesättigte Salmiaklösung bringt und einen ebenfalls mit der Lösung gefüllten und unten mit einer Blase verschlossenen Cylinder hineinstellt. Auf die Flüssigkeit im Cylinder giesst man eine dünne Schicht

Fig. 170.

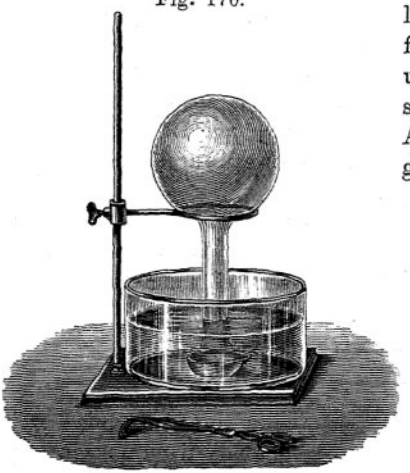
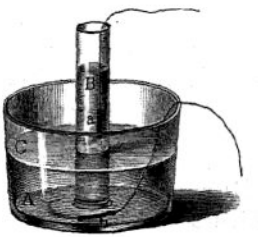


Fig. 171.



von Terpentinöl und taucht den mit einem Platinstreifen endenden positiven Pol einer sechselementigen Batterie in den Cylinder, während der negative Pol 5 cm unterhalb der Blase in die Schale gebracht wird. Am positiven Pole entbinden sich dann alsbald gelbe Tröpfchen von Chlorstickstoff, welche in die Höhe steigen und mit dem Oel in Berührung verpuffen.

Bromstickstoff.

(291) Setzt man Kaliumbromid zu unter Wasser befindlichem Chlorstickstoff, so bilden sich Kaliumchlorid und Bromstickstoff als dunkelrothes, sehr flüchtiges Oel, das sehr scharf riecht und so explosiv wie Chlorstickstoff ist (Millon).

Jodstickstoff.

(292) Wenn man Jod mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak zusammenbringt, so entsteht ein schwarzes Pulver, das im

trockenen Zustande sich von selbst oder durch Berührung oder beim gelinden Erwärmen mit äusserst heftiger Detonation zersetzt, wobei sich violette Joddämpfe entwickeln. Unter kaltem Wasser zerfällt die Verbindung allmälig und reines Jod bleibt zurück[1]); warmes Wasser beschleunigt diese Zersetzung und in kochendes Wasser geworfen, explodirt sie heftig.

Je nach der Art der Darstellung scheint die Zusammensetzung dieses schwarzen Pulvers verschieden zu sein. Serullas, welcher diesen Körper zuerst darstellte[2]), fällte eine weingeistige Jodlösung mit wässerigem Ammoniak; dieser Niederschlag hat nach Gladstone[3]) stets die Zusammensetzung NHJ_2; nach Stahlschmidt[4]) aber ist er NJ_3 und, um die erstere Verbindung zu erhalten, muss man weingeistige Lösungen von Jod und Ammoniak mischen, während Bunsen fand, dass unter diesen Umständen bei Anwendung von absolutem Alkohol ein Niederschlag von der Zusammensetzung $N_2J_3H_3$ oder NH_3, NJ_3 entsteht, und, als er eine wässerige Lösung von Chlorjod mit Ammoniak fällte, erhielt er einen schwarzen Niederschlag, welcher aus NH_3, $4\,NJ_3$ bestand[5]).

Aus diesen Beobachtungen geht wohl hervor, dass unter verschiedenen Bedingungen sich zwei verschiedene Jodstickstoffe bilden, welche dadurch entstehen, dass der Wasserstoff im Ammoniak zum Theil oder ganz durch Jod ersetzt wird:

$$3\,NH_3 + 2\,J_2 = NHJ_2 + 2\,NH_4J,$$
$$4\,NH_3 + 3\,J_2 = NJ_3 + 3\,NH_4J.$$

Der Jodstickstoff NJ_3 scheint sich dann mit Ammoniak weiter verbinden zu können und die von Bunsen analysirten Verbindungen zu liefern.

Nach neueren Versuchen von Mallet entsteht die Verbindung NJ_3, wenn man fein vertheiltes Jod bei 0° wiederholt mit dem stärksten Ammoniak behandelt. Nimmt man schwächeres Ammoniak und kühlt nicht ab, so erhält man die Verbindung $NJ_3 + NHJ_2$, welche durch längere Einwirkung von Wasser in NHJ_2 übergeht[6]).

Oxyde und Oxysäuren des Stickstoffes.

Oxyde.	Säuren.
Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd . . . . . N_2O,	Untersalpetrige Säure $\begin{matrix}N.OH,\\N.OH\end{matrix}$
Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd NO,	

[1]) Diese Zersetzung benutzte Stas zur Darstellung von reinem Jod behufs Bestimmung des Atomgewichtes. — [2]) Ann. Chim. Phys. **42**, 200. — [3]) Quart. Journ. Chem. Soc. **4**, 34. — [4]) Pogg. Ann. **119**, 421. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **84**, 1. — [6]) Chem. News **39**, 257.

Oxyde.		Säuren.	
Stickstofftrioxyd	N_2O_3,	Salpetrige Säure	$NO.OH$,
Stickstofftetroxyd (Stickstoffperoxyd)	NO_2,		
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5,	Salpetersäure	$NO_2.OH$.

(293) Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich mit einander nur, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch der Gase schlagen lässt, wobei Stickstoffperoxyd entsteht, wenn die Gase trocken sind; ist dagegen Feuchtigkeit vorhanden, so entsteht Salpetersäure. Diese Säure bildet den Ausgangspunkt für alle anderen Oxyde und Säuren des Stickstoffes und soll daher zunächst beschrieben werden.

Salpetersäure, HNO_3.

(294) Die Darstellung dieser Säure beschrieb zuerst Geber in seiner Schrift „De inventione veritatis". Seine Vorschrift war: „Sume libram unam de vitriolo de Cypro, et libram salis petrae et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rebedine alembic", das heisst durch starkes Erhitzen von Kupfervitriol und Alaun mit Salpeter, wobei die beiden ersten Salze Schwefelsäure abgeben, welche den Salpeter zersetzt. Auf dieselbe Weise wurde die Salpetersäure von den späteren Alchemisten dargestellt, welche sie vorzüglich zur Scheidung von Gold und Silber benutzten und deshalb Scheidewasser nannten. Ihre Darstellung aus Salpeter und Schwefelsäure scheint von Glauber herzurühren; denn noch lange nachher wurde die so gewonnene Säure „Spiritus nitri fumans Glauberi" genannt.

Die erste Ansicht über die Constitution dieser Säure hat Mayow aufgestellt, welcher annahm, dass sie zwei Bestandtheile enthalte, von welchen einer aus der Luft und der andere aus der Erde stamme. Diese Ansicht blieb aber von den Anhängern Stahl's unbeachtet, und erst Lavoisier zeigte 1776, dass sie Sauerstoff enthält und als eine Verbindung dieses Elementes mit Salpetergas (Stickoxyd) anzusehen sei. Die Natur des letzteren aufzuklären, gelang ihm damals nicht; Cavendish aber entschied diese Frage durch eine Untersuchung über die Einwirkung des elektrischen Funkens auf Luft, wobei, wenn Wasser gegenwärtig ist, Salpetersäure entsteht. Es spricht sich darüber folgendermaassen aus: „Man kann also mit Recht schliessen, dass in diesen Versuchen die phlogistisirte Luft (Stickstoff) durch den elektrischen Funken dahin gebracht wird, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen, oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und dass sie dadurch zu Salpetersäure wird[1]).

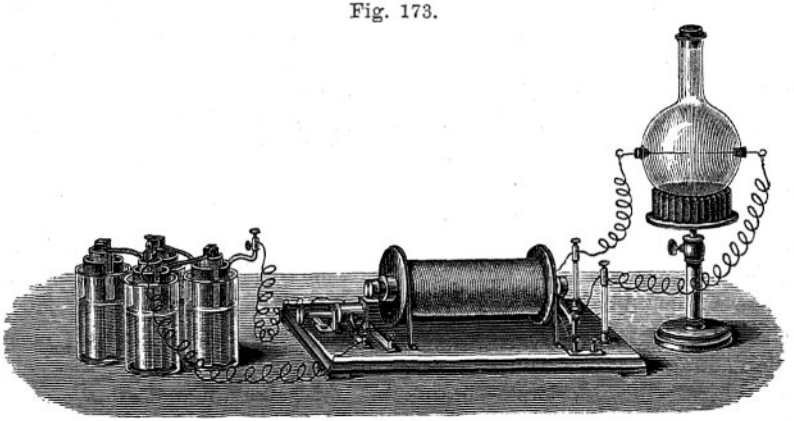
[1]) Phil. Trans. 1785.

Der Apparat, welchen er zu seinen Versuchen benutzte, ist in Fig. 172 dargestellt. Die zwei Gläser enthielten Quecksilber, in welches die gebogene Röhre tauchte, welche ebenfalls zum Theil mit Quecksilber gefüllt war und die Luft oder das Luftgemenge enthielt, mit dem er seine Versuche anstellte, und in welche er entweder etwas blaue Lackmuslösung brachte, welche beim Durchschlagen des Funkens bald geröthet wurde, während, wenn er Seifensiederlauge (Kalilauge) einfüllte, sich Salpeter bildete; in beiden Fällen nahm das Volum der Luft ab, was nicht der Fall war, wenn er reine phlogistisirte oder dephlogistisirte Luft jede für sich so behandelte.

Fig. 172.

Salpetersäure bildet sich auch, wenn verschiedene Körper in einem Gemische von Sauerstoff und Stickstoff verbrannt werden; so entsteht z. B., wenn man drei bis fünf Raumtheile Knallgas mit einem Raumtheile Luft im Eudiometer über Quecksilber verpufft, so viel Salpetersäure,

Fig. 173.



dass die Oberfläche des Quecksilbers sich mit Krystallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedeckt[1]).

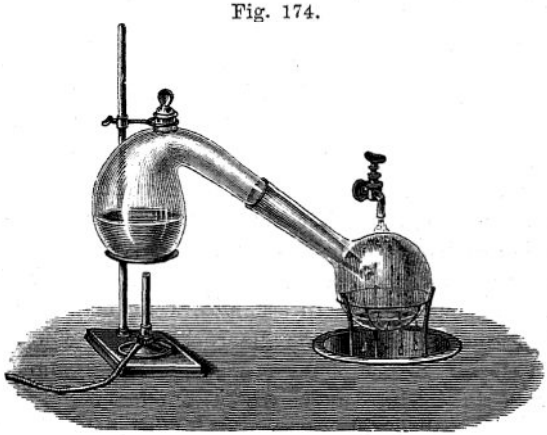
Um die directe Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff zu zeigen, lässt man den Inductionsfunken in einer Glaskugel, Fig. 173, überspringen, welche mit trockener Luft gefüllt ist. Es bilden sich dann bald rothe Dämpfe, welche auf Zusatz von Wasser verschwinden und dem letzteren eine saure Reaction mittheilen.

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, S. 63.

Lässt man Wasserstoff in einem grossen Kolben, in den man Sauerstoff einleitet, verbrennen, so entsteht, so lange die Luft nicht durch Sauerstoff verdrängt ist, Salpetersäure in reichlicher Menge[1]). Diese Säure entsteht ebenfalls, wenn man Ammoniak in Sauerstoff verbrennt.

(295) Salpetersäure entsteht ferner unter gewissen Bedingungen bei der Fäulniss stickstoffhaltiger, organischer Stoffe. Unter gewöhnlichen Umständen wird dabei der Stickstoff in der Form von Ammoniak frei; sind aber Alkalien wie Kali, Natron oder Kalk gegenwärtig, so findet Oxydation statt und es entstehen salpetersaure Salze, welche deshalb im Erdboden sehr verbreitet sind; namentlich in Ostindien ist der Boden in den Dörfern so reich an Kalisalpeter, welcher aus dem Harnstoff des Urins stammt, dass er in Massen daraus gewonnen wird. Kalksalpeter oder Calciumnitrat kommt sehr häufig als Auswitterung kalkhaltiger Mauern von Viehställen und Aborten vor, während Natron-

Fig. 174.



salpeter (Natriumnitrat) in mächtigen Lagern in den regenlosen Gegenden von Südperu in der Provinz Tarapaca und in der Wüste Atacama vorkommt.

Dieser Chilisalpeter, welcher so genannt wird, weil er zuerst von Chili aus nach Europa kam, kommt mit Kochsalz und anderen Salzen gemischt vor und enthält stets etwas Natriumjodid. Alles dieses deutet darauf hin, dass die Gegenden, in welchen die Salpeterlager vorkommen, ein alter Seeboden sind und der Salpeter ein Product der Verwesung von Seethieren und Pflanzen ist.

(296) Um reine Salpetersäure darzustellen, destillirt man in einer Retorte, Fig, 174, gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und reinen, vorher durch Erhitzen vollständig getrockneten Salpeter:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4.$$

[1]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 119, 176. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 663.

Das so erhaltene Destillat hat eine gelbliche Farbe, welche von Stickstofftetroxyd herrührt und ist nicht ganz wasserfrei, da die concentrirte Säure beim Erhitzen zum Theil in Wasser, Sauerstoff und Peroxyd zerfällt. Um sie zu reinigen, destillirt man sie mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und befreit das Destillat von Spuren des Peroxydes, indem man die Säure gelinde erwärmt und dann bis zum Erkalten einen trockenen Luftstrom durchleitet. Die so erhaltene Säure enthält 99,5 bis 99,8 Proc. wasserfreie Salpetersäure und ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, einen eigenthümlichen schwachen Geruch besitzt und mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Sie ist ausserordentlich ätzend und erzeugt, auf die Haut gebracht, schmerzhafte, tiefe Wunden; sie wird daher in der Chirurgie als Aetzmittel angewandt. Die verdünnte Säure wirkt weniger energisch, und färbt die Haut, Nägel, Wolle, Seide und andere organische Körper gelb.

(297) Wenn die reine concentrirte Säure erhitzt wird, so fängt sie bei 86° an zu sieden, wobei sie sich dunkelgelb färbt, indem ein Theil in Sauerstoff, Stickstoffperoxyd und Wasser zerfällt. Sobald ungefähr drei Viertel der Säure überdestillirt ist, wird der Rückstand wieder farblos, aber er enthält dann nur 95,8 Proc. Säure[1]). Fährt man mit der Destillation fort, so steigt der Siedepunkt fortwährend, eine stärkere Säure destillirt über und der Rückstand wird immer schwächer, bis er 68 Proc. Säure enthält, welche bei dem Barometerstande von 760 mm und 120,5° unzersetzt übergeht und bei 15,5° das specifische Gewicht 1,414 hat. Dieselbe Säure wird erhalten, wenn man eine schwächere Säure der Destillation unterwirft; die rückständige Säure wird dann fortwährend stärker, bis sie obige Zusammensetzung angenommen hat. Destillirt man diese Säure unter erhöhtem oder vermindertem Luftdruck, so ändert sie ihre Zusammensetzung wieder, bis dieselbe endlich constant wird. Unter einem Drucke von 1,220 m Quecksilber destillirt eine Säure unverändert, die 68,6 Proc. enthält, während bei einem Druck von 0,070 m eine 66,7-procentige Säure bei 65° bis 70°, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, siedet. Wird trockene Luft durch wässerige Salpetersäure geleitet, so geht je nach der Concentration oder der Temperatur entweder stärkere oder schwächere Säure weg, bis zuletzt ein Rückstand erhalten wird, welcher sich unzersetzt verflüchtigt. Derselbe enthält, wenn der Versuch bei 100° angestellt wurde, 66,2 Proc., bei 60° 64,5 Proc. und bei 15° 64 Proc. wasserfreier Säure. Die Salpetersäure verhält sich also ähnlich wie Salzsäure und andere wässerige Säuren.

(298) Wenn man die concentrirte Säure mit Wasser mischt, so tritt Wärmeentwickelung und Contraction ein, welche ihr Maximum erreichen, wenn man eine Molekel der Säure mit drei Molekeln Wasser mischt (Kolb).

---

[1]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **116**, 203.

Die folgende Tabelle giebt die specifischen Gewichte und entsprechenden Gehalte an Salpetersäure an.

Tabelle von Kolb[1]).

Grade Baumé	Specif. Gewicht	Gehalt an HNO_3 bei 0^0 Procent	Gehalt an HNO_3 bei 15^0 Procent	Grade Baumé	Specif. Gewicht	Gehalt an HNO_3 bei 0^0 Procent	Gehalt an HNO_3 bei 15^0 Procent
0	1,0	0,0	0,2	28	1,242	36,2	38,6
1	1,007	1,1	1,5	29	1,252	37,7	40,2
2	1,014	2,2	2,6	30	1,261	39,1	41,5
3	1,022	3,4	4,0	31	1,275	41,1	43,5
4	1,029	4,5	5,1	32	1,286	42,6	45,0
5	1,036	5,5	6,3	33	1,298	44,4	47,1
6	1,044	6,7	7,6	34	1,309	46,1	48,6
7	1,052	8,0	9,0	35	1,321	48,0	50,7
8	1,06	9,2	10,2	36	1,334	50,0	52,9
9	1,067	10,2	11,4	37	1,346	51,9	55,0
10	1,075	11,4	12,7	38	1,359	54,0	57,3
11	1,083	12,6	14,0	39	1,372	56,2	59,6
12	1,091	13,8	15,3	40	1,384	58,4	61,7
13	1,1	15,2	16,8	41	1,398	60,8	64,5
14	1,108	16,4	18,0	42	1,412	63,2	67,5
15	1,116	17,6	19,4	43	1,426	66,2	70,6
16	1,125	18,9	20,8	44	1,44	69,0	74,4
17	1,134	20,2	22,2	45	1,454	72,2	78,4
18	1,143	21,6	23,6	46	1,47	76,1	83,0
19	1,152	22,9	24,9	47	1,485	80,2	87,1
20	1,161	24,2	26,3	48	1,501	84,5	92,6
21	1,171	25,7	27,8	49	1,516	88,4	96,0
22	1,180	27,0	29,2	49,5	1,524	90,5	98,0
23	1,190	28,5	30,7	49,9	1,53	92,2	100,0
24	1,199	29,8	32,1	50	1,532	92,7	—
25	1,21	31,4	33,8	50,5	1,541	95,0	—
26	1,221	33,1	35,5	51	1,549	97,3	—
27	1,231	34,6	37,0	51,5	1,559	100,0	—

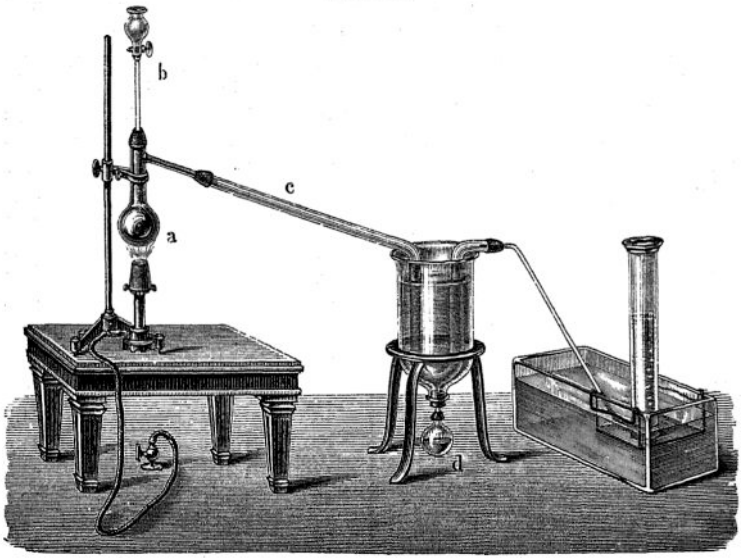
Wie schon oben erwähnt wurde, fängt die concentrirte Salpetersäure bei 86^0 an, sich zum Theil in Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zu zersetzen. Erhitzt man sie stärker in zugeschmolzenen Glasröhren, so geht diese Zersetzung weiter voran bis 260^0, wo sie vollständig ist (Carius).

Um das Zerfallen der Salpetersäure durch Wärme zu zeigen, benutzt man denselben Apparat, Fig. 175 (a. f. S.), mit welchem man die

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 10, 140.

Zersetzung der Schwefelsäure zeigt und lässt in das mit Bimsstein gefüllte Platinkölbchen, sobald es zu glühen anfängt, reine, concentrirte Salpetersäure eintropfen. Alsbald sieht man rothe Dämpfe auftreten, welche sich in der abgekühlten U-Röhre zu einer braunen Flüssigkeit, NO_2, verdichten, während sich im Cylinder ein farbloses Gas ansammelt, welches man leicht als Sauerstoff erkennt (Hofmann).

Fig. 175.

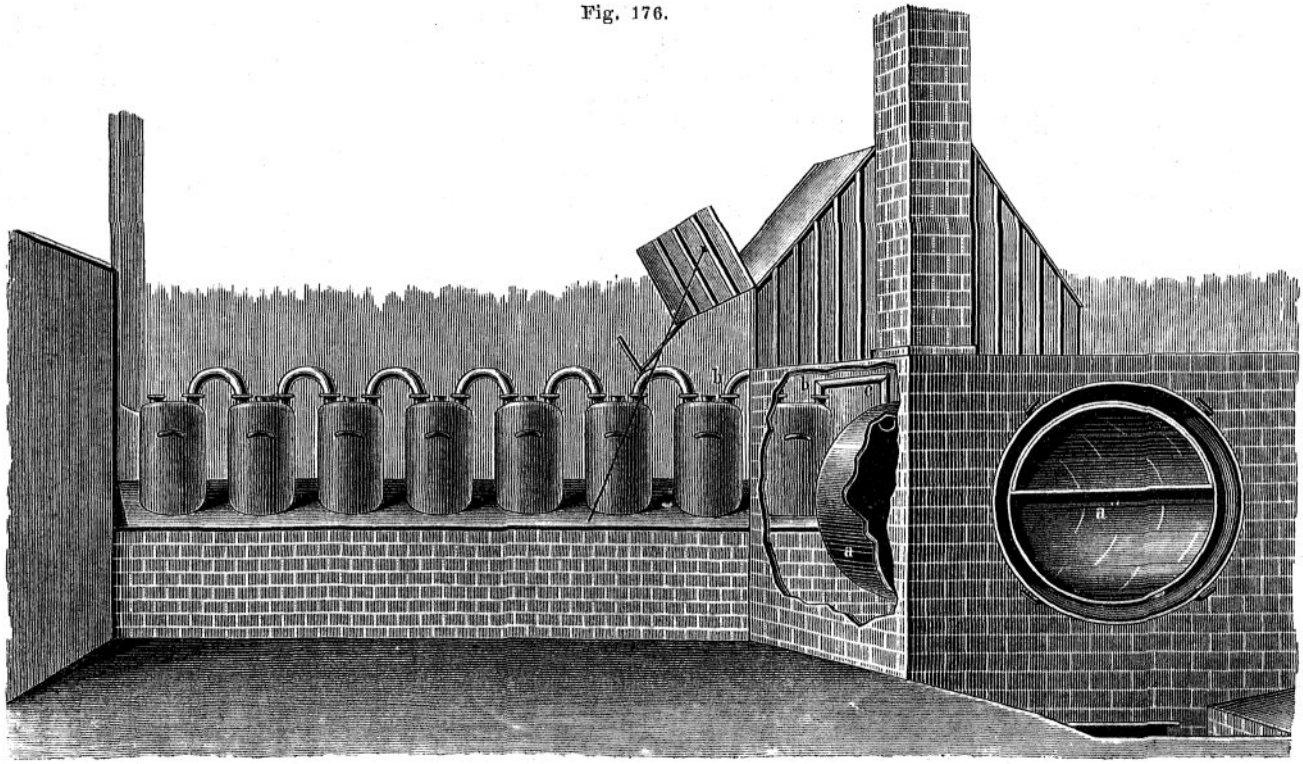


(299) Die Salpetersäure wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Natronsalpeter, welcher billiger als Kalisalpeter ist, mit Schwefelsäure.

Fig. 176 ist eine Skizze des Apparates einer Salpetersäurefabrik. Der gusseiserne Cylinder *a* ist so eingemauert, dass die Feuergase ihn möglichst gleichförmig erwärmen. Die Dämpfe der Salpetersäure gehen durch die Röhre *c* und werden in den zweihalsigen Steinkrügen *bb*, welche etwas Wasser enthalten, verdichtet. Wenn die Operation zu Ende ist, wird die Säure entweder durch einen Bleiheber aus den oberen mit einem Stopfen verschliessbaren Oeffnungen abgezogen, oder man lässt aus unten an den Krügen befindlichen Hähnen auslaufen.

In einigen Fabriken bekleidet man die innere, obere Seite des Cylinders mit Backsteinen, was jedoch unnöthig ist, wenn derselbe so heiss gehalten wird, dass sich die Säure nicht darauf verdichten kann. Die Enden der Cylinder werden durch Platten von Eisen oder Sandstein verschlossen, welche mit einer Mischung von Eisenfeile, Schwefel und Salmiak angekittet werden.

Fig. 176.



Das Verhältniss zwischen Natronsalpeter und Schwefelsäure ist nicht in allen Fabriken dasselbe. Wendet man auf ein Molecül Natriumnitrat ein Molecül Schwefelsäure an, so findet zunächst folgende Reaction statt:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = HNaSO_4 + HNO_3.$$

Wird nun stärker erhitzt, so wirkt das saure Natriumsulfat auf das zweite Molecül Salpeter ein:

$$HNaSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Bei der hohen Temperatur wird ein Theil der Säure zerlegt, und es entsteht Stickstoffperoxyd, welches von dem in den Vorlagen befindlichen Wasser zum Theil zurückgehalten wird. Um Verluste zu vermeiden, leitet man daher die aus den Krügen austretenden Gase durch einen mit Koks gefüllten Thurm, durch welchen ein Wasserstrom rieselt, und bringt dann dies Wasser bei einer folgenden Operation in die Vorlagen.

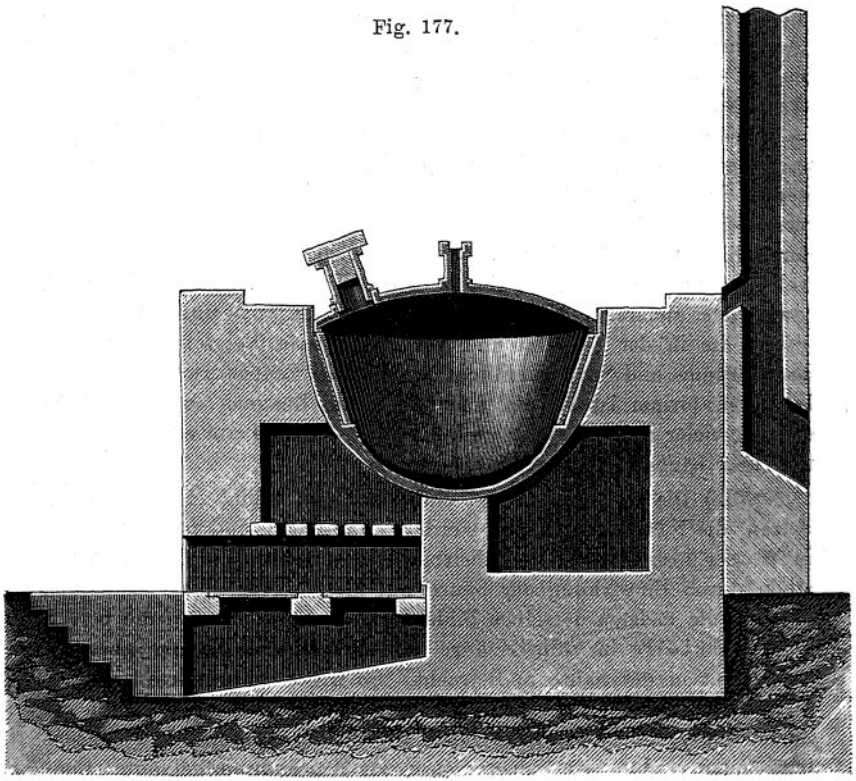
Andere Fabrikanten ziehen vor, eine grössere Menge von Schwefelsäure anzuwenden, weil sich dann eine gewisse Menge von saurem Natriumsulfat bildet, welches den Schmelzpunkt des Rückstandes so erniedrigt, dass man denselben aus den Retorten im flüssigen Zustande ablassen kann, während im ersteren Falle das Sulfat nach dem Erkalten in Stücken herausgezogen werden muss.

Statt in den Krügen Wasser vorzulegen, benutzen einige Fabriken die Bleipfannensäure; die meisten ziehen aber vor, eine möglichst concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, und, je nach der verlangten Stärke der Säure, mehr oder weniger Wasser in die Vorlage zu bringen. In der oben erwähnten Fabrik werden folgende Verhältnisse benutzt: 305 kg Chilisalpeter und 240 kg concentrirte Schwefelsäure werden während 18 Stunden so gleichförmig als möglich erhitzt und in die Vorlagen so viel Wasser gegeben, dass man 363 kg Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,35 erhält; in den Retorten bleiben 295 kg hartes Natriumsulfat.

(300) In einer deutschen Fabrik, welche sich mit der Darstellung höchst concentrirter Salpetersäure befasst, benutzt man gusseiserne Kessel, Fig. 177, von welchen ein jeder mit 650 kg Chilisalpeter und 700 kg Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,840 beschickt wird. Mit dem Kessel sind 2 × 25 Stück Condensationsgefässe von je 100 Liter Inhalt verbunden, welche mit Krahnen zum Ablassen der Säure versehen sind. Vom vierten bis fünften Condensationsgefässe an sammelt sich rothe rauchende Salpetersäure, welche ein specifisches Gewicht bis zu 1,55 hat und gegen 8 Proc. Stickstoffperoxyd enthält. Um den grösseren Theil dieser Beimischung zu entfernen, leitet man einen Luftstrom durch die mässig erwärmte Säure, bis dieselbe bei 15° das specifische Gewicht 1,50 hat. Diese Säure kommt als concentrirte oder hochgrädige Säure in den Handel und enthält

noch gegen 2 Proc. Peroxyd. Das durch die Luft ausgetriebene Peroxyd wird in einem Koksthurm in Wasser condensirt und liefert eine verdünnte Säure, welche das specifische Gewicht 1,36 hat. Im ersten Condensationsgefässe setzt sich die Säure nach dem specifischen Gewicht ab, so dass es möglich ist, sämmtliche stärkere Säure zuerst abzulassen und schliesslich eine schwächere Säure vom specifischen Gewicht 1,31 bis 1,40 für sich zu gewinnen. Die in den zwei oder drei folgenden Gefässen sich verdichtende Säure enthält 1,5 bis 2 Proc. Peroxyd und ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,480 und

Fig. 177.



1,515. Ein geübter Arbeiter kann bei stetem Gebrauch des Aräometers leicht die grösstmögliche Menge einer Säure vom specifischen Gewichte 1,50 daraus gewinnen.

Das Entleeren der Kessel nach der Destillation geschieht, indem man das flüssige Sulfat, welches, wie obige Verhältnisse zeigen, noch 30 Proc. freie Schwefelsäure enthält, durch das Mannloch des Kessels ausschöpft.

100 Theile Chilisalpeter von 96 Proc. Reingehalt liefern 68 Theile Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,50 und 17 Theile schwächerer

Säure, und diese Gesammtmenge entspricht etwa 95 Proc. der theoretischen Menge.

(301) Die gewöhnliche käufliche Salpetersäure oder Scheidewasser hat das specifische Gewicht 1,35 bis 1,41 und ist gewöhnlich mehr oder weniger gelblich gefärbt. Dieselbe, sowie die rauchende Säure, enthält fast immer Chlor und Jod (in der Form von Jodsäure), welche aus dem Natronsalpeter stammen; ausserdem Stickstoffperoxyd, Eisenoxyd und übergespritzte Schwefelsäure oder Natriumsulfat. Um sie zu reinigen, destillirt man sie aus einer Glasretorte; Chlor und Stickstoffperoxyd verflüchtigen sich mit den ersten Antheilen. Sobald die übergehende Säure chlorfrei ist, wechselt man die Vorlage und destillirt bis auf einen kleinen Rückstand ab, in welchem Jodsäure, Schwefelsäure, Natriumsulfat und Eisenoxyd zurückbleiben.

Die concentrirte und wässerige Salpetersäure findet in Künsten und Gewerben mannigfache Verwendung. Grosse Mengen davon werden in der Fabrikation der verschiedenen Theerfarben verbraucht; ferner findet sie Anwendung in der Darstellung des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle, der Schwefelsäure, des salpetersauren Silbers, welches von den Photographen in grossen Mengen verbraucht wird, sowie vieler anderer Nitrate, wie Bleinitrat, Eisennitrat und Aluminiumnitrat, die in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung finden, und Baryum- und Strontiumnitrat, welche der Feuerwerker gebraucht. Im Laboratorium ist sie ein unentbehrliches Reagens, und zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Präparate wird sie ebenfalls sehr häufig angewendet.

(302) Die Salpetersäure ist einbasisch und bildet eine Reihe von Salzen, die Nitrate genannt werden. Dieselben sind fast alle leicht in Wasser löslich und krystallisirbar. Man erhält die Nitrate nicht allein durch Einwirkung der Säure auf Metalloxyde oder Carbonate, sondern die meisten derselben bilden sich auch, wenn man die betreffenden Metalle in Salpetersäure auflöst. Hierbei kommt aber die Concentration der Säure in Betracht. So wirkt concentrirte Salpetersäure nicht ein auf Zinn und Kupfer, wohl aber auf Zink. Auch die Zersetzungsproducte der Säure sind verschieden, je nachdem concentrirte oder verdünntere Salpetersäure zur Anwendung gelangt. Concentrirte Säure liefert als Zersetzungsproduct vorzugsweise Stickstoffperoxyd, NO_2 oder Stickstofftrioxyd, N_2O_3, verdünntere Säure Stickstoffoxydgas, NO:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,HNO_3 = H_2O + N_2O_5 \\ 2\,N_2O_5 = 2\,N_2O_4\,(4\,NO_2) + O_2 \end{array}\right\} \text{concentrirte Salpetersäure,}$$

$$\left.\begin{array}{l} N_2O_5 = N_2O_3 + O_2 \\ 2\,N_2O_5 = 4\,NO + 3\,O_2 \end{array}\right\} \text{verdünnte Salpetersäure.}$$

Die Wirkung der Salpetersäure auf Metalle, z. B. Kupfer, ergiebt sich aus folgenden Gleichungen:

$4\,HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + N_2O_4 + 2\,H_2O$ (stark concentrirte Säure),

$6\,HNO_3 + 2\,Cu = 2\,Cu(NO_3)_2 + N_2O_3 + 2\,H_2O$ (weniger concentrirte Säure),

$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + H_2O$ (noch verdünntere Säure).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer entsteht, selbst bei Anwendung stark verdünnter Säure, als niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffes nur Stickstoffoxyd, während bei Einwirkung derselben auf Zink auch Stickstoffoxydul gebildet wird:

$10\,HNO_3 + 4\,Zn = 4\,Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5\,H_2O$ (Reaction in der Wärme),

Kalte verdünnte Salpetersäure kann auch wie folgt einwirken:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2,$$
$$HNO_3 + 4\,H_2 + NH_3 + 3\,H_2O.$$

Das auftretende Ammoniak vereinigt sich mit noch unzersetzter Salpetersäure, so dass die Reaction verlaufen kann:

$$10\,HNO_3 + 4\,Zn = \underbrace{NH_4.NO_3}_{\text{Ammonium-nitrat.}} + 4\,Zn(NO_3)_2 + 3\,H_2O.$$

Lässt man Salpetersäure auf Zinn einwirken, so entsteht, unter Freiwerden von Stickstoffperoxyd, weisses Zinndioxyd, welches in Salpetersäure unlöslich ist. Auch viele andere Körper, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, sowie organische Verbindungen werden von der Salpetersäure, namentlich von der concentrirteren, leicht oxydirt. Terpentinöl, in die concentrirte Säure gegossen, entzündet sich mit explosiver Heftigkeit, und Sägespäne oder Stroh fangen Feuer, wenn man sie mit der Säure durchtränkt. Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf organische Körper können durch Eintritt der Gruppe NO_2 der Salpetersäure $NO_2.OH$ Nitroverbindungen entstehen, so durch Einwirkung derselben auf Benzol das Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$. Es entstehen indess nicht immer derartige Verbindungen, so bildet sich durch Einwirkung der Säure auf Zucker die Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

Andere organische Körper werden anscheinend von der Säure unverändert gelassen, wie z. B. Baumwolle. Die Wärmeentwickelung, welche beim Zusammenbringen der beiden Körper stattfindet, zeigt indessen, dass eine Reaction stattfindet; die Baumwolle, welche aus Cellulose, $C_{12}H_{20}O_{10}$, besteht, wird in Schiessbaumwolle oder Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, verwandelt:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + 4\,HNO_3 = C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4 + 4\,H_2O \text{ oder}$$
$$C_{12}H_{20}O_{10} + 6\,HNO_3 = C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6\,H_2O.$$

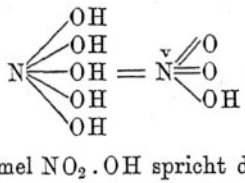
In ähnlicher Weise wirkt die Salpetersäure auf viele andere Kohlenstoffverbindungen ein.

Die Bildungswärmen der Salpetersäure sind von Thomson untersucht worden. Dieselben betragen für Bildung aus:

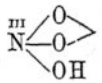
N, O_3, H	= 41510 cal.,				
NO, O_2, H	= 63085 „	Bildung	aus	Stickstoffoxyd,	
NO_2, O, H	= 43515 „	„	„	Stickstoffperoxyd,	
N, O_3, H, aq.	49090 „	„	in	wässeriger	Lösung,
NO, O_2, H, aq.	70665 „	„	„	„	„
NO_2, O, H, aq.	51095 „	„	„	„	„
HNO_2, O, aq.	18320 „	„	„	„	„

Die Lösungswärme für Salpetersäure (NO_3H, aq.) beträgt, nach Thomson, +7850 cal.

Constitution. Wie oben bereits erwähnt, ist die Salpetersäure eine einbasische Säure, dieselbe kann als ein Derivat des Hydroxydes des Stickstoffes $N(OH)_5$ angesehen werden, aus welchem die Säure durch Austritt von zwei Molecülen Wasser entsteht:



$$+ 2H_2O.$$

Für diese Formel $NO_2.OH$ spricht die Thatsache, dass die meisten Salze von derselben abgeleitet werden können. Die Annahme von dreiwerthigem Stickstoff und entsprechender Constitution  ist nicht wahrscheinlich.

(303) Die Gegenwart von Salpetersäure oder ihren Salzen ist leicht nachzuweisen. Erhitzt man die nicht zu verdünnte Säure mit Kupfer, so erhält man braunrothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd; dieselbe Reaction geben Nitrate, wenn man sie, oder ihre concentrirte Lösung mit Schwefelsäure und Kupfer erhitzt.

Um Salpetersäure oder ein Nitrat in einer verdünnten Lösung nachzuweisen, setzt man eine kalte Lösung von Eisenvitriol hinzu und lässt dann vorsichtig an der Wand des Probirröhrchens ein ungefähr gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure herabfliessen, so dass zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Man sieht dann an der Grenze derselben, falls Salpetersäure vorhanden ist, eine farbige Zone entstehen, welche je nach der Menge der vorhandenen Säure oder des Nitrates braunschwarz, braunroth oder rosenroth ist. Diese Färbung beruht auf der Bildung einer eigenthümlichen Verbindung von Stickoxyd mit Eisenvitriol, welche später beschrieben werden wird.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Salpetersäure ist Anilin; um dasselbe anzuwenden, löst man 10 Tropfen in 50 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure von 15 Proc. und mischt 0,5 ccm dieser Lösung

auf einem Uhrglase mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und führt dann am Rande der Flüssigkeit einen mit der zu untersuchenden Lösung benetzten Glasstab durch. Ist Salpetersäure oder ein Nitrat vorhanden, so entstehen alsbald rothe Streifen und nach und nach färbt sich die ganze Flüssigkeit rosenroth oder, wenn mehr Salpetersäure gegenwärtig ist, mehr oder weniger dunkelbraunroth (C. D. Braun).

Noch viel empfindlicher als Anilin ist Brucin, eine Pflanzenbase, welche mit Strychnin zusammen vorkommt, und welche durch Salpetersäure ebenfalls roth gefärbt wird. Setzt man zu einem halben Tropfen einer Lösung von 1 Theil Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser ein bis zwei Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Brucin und dann einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so tritt noch deutliche Färbung ein [1]).

Ein anderes, sehr empfindliches Reagens auf Salpetersäure ist Diphenylamin, welches mit Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure eine ziemlich intensive Blaufärbung giebt.

Brucin und Diphenylamin zeigen eine Empfindlichkeit gegen Kaliumnitrat von 1 : 500000, gegen Natriumnitrit 1 : 1100000 (P. Walden, Journ. d. Russ. phys. Ges. 1887, S. 274). Phenol, Toluidin und Naphtol werden ebenfalls benutzt zum Nachweis von Salpetersäure, sind aber bedeutend unempfindlicher und geben dieselben Farbreactionen mit einer Reihe anderer Oxydationsmittel.

Um die Menge von Salpetersäure in Kali- oder Natronsalpeter quantitativ zu bestimmen, erhitzt man die scharf getrocknete Substanz mit fein gepulvertem, frisch ausgeglühtem Quarzsand (Kieselerde) während einer halben Stunde zur dunklen Rothgluth. Die Nitrate werden dadurch vollständig zersetzt, während vorhandene Sulfate oder Chloride nicht verändert werden. Der dabei stattfindende Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,KNO_3 = K_2O + 2\,NO_2 + O.$$

Sauerstoff und Stickstoffperoxyd entweichen, während das Kaliumoxyd sich mit der Kieselerde zu kieselsaurem Kalium verbindet; aus dem Gewichtsverlust kann man dann die Menge des vorhanden gewesenen Nitrates berechnen.

Eine andere gute Methode, welche schon bei der Analyse des Trinkwassers erwähnt wurde, beruht darauf, dass eine dünne Zinkplatte, die man durch Eintauchen in eine Kupfervitriollösung mit einer Lage von schwammigem Kupfer überzogen hat, Wasser beim Erwärmen zersetzt (Gladstone und Tribe), wobei Zinkhydroxyd entsteht und der freiwerdende Wasserstoff, wenn ein Nitrat vorhanden ist, dasselbe in Ammoniak umwandelt:

$$KNO_3 + 4\,H_2 = NH_3 + KOH + 2\,H_2O.$$

[1]) Reichardt, Jahresber. 1871, S. 893.

Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und durch eine der früher beschriebenen Methoden bestimmt.

(304) Königswasser. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, welches häufig zur Auflösung von Gold, Platin, gewisser Metalle und anderer Substanzen benutzt wird. Die Bereitung desselben ist schon in Geber's Schrift „de inventione veritatis" angegeben, welcher es durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure darstellte und angiebt, dass es Gold und Schwefel auflöse. Die Bezeichnung Königswasser findet sich zuerst bei Basilius Valentinus, welcher in seinem „letzten Testament" es wie folgt erwähnt: „Nimm ein gut aquam Regis, durch Sal armoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, dass du nehmest ein Pfund gut stark Scheidwasser und solvirst darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark aquam regis." Ferner giebt er an, dass ein Königswasser von stärkerer Kraft durch Mischung von Salzsäure und Salpetersäure erhalten werde.

Die auflösende Kraft des Königswassers beruht darauf, dass sich beim Erwärmen des Gemisches Chlor entwickelt:

$$HNO_3 + 3\,HCl = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2.$$

Die dabei zugleich entstehende Verbindung NOCl, das Nitrosylchlorid, wird später beschrieben werden.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5.

(305) Diese Verbindung, welche gewöhnlich Salpetersäureanhydrid genannt wird, wurde 1849 von Deville entdeckt[1]). Er erhielt sie, als er vollkommen trockenes Chlorgas über trockenes Silbernitrat leitete, welches in einer U-Röhre enthalten war, die in ein Wasserbad eintauchte. Die Reaction fing bei 95° an und ging beim Abkühlen auf 55° bis 60° regelmässig weiter. Das gebildete Pentoxyd wurde in einer Kugelröhre, welche von einer Kältemischung umgeben war, verdichtet.

Bei dieser Darstellung des Stickstoffpentoxyds finden zwei auf einander folgende Reactionen statt. Zuerst entsteht eine sehr flüchtige Flüssigkeit, das Nitrooxychlorid:

$$NO_2.OAg + Cl_2 = NO_2.Cl + AgCl + O.$$

Dieses wirkt dann weiter auf Silbernitrat ein:

$$NO_2.Cl + NO_2.OAg = NO_2.O.NO_2 + AgCl.$$

Stickstoffpentoxyd lässt sich daher auch leicht erhalten, wenn man Nitrooxychlorid, das sich noch auf andere Weise erhalten lässt, über erwärmtes Silbernitrat leitet (Odet und Vignon). Bei beiden Darstellungsweisen müssen alle Verbindungen durch Kork oder Kautschuk

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 28, 241.

vermieden werden und die einzelnen Theile des Apparates entweder an einander gelöthet sein; oder man verbindet sie, indem man eine Röhre in das erweiterte Ende der anderen steckt, den Zwischenraum mit Asbest ausfüllt und mit geschmolzenem Paraffin vergiesst.

Weit einfacher lässt sich die Verbindung aus reiner, vollständig wasserfreier Salpetersäure darstellen, indem man ihr die Elemente des Wassers entzieht. Zu diesem Zwecke bringt man zwei Molekeln der Säure in ein Becherglas, das durch Eis abgekühlt wird und setzt sehr vorsichtig und unter Umrühren allmälig eine Molekel Phosphorpentoxyd hinzu (welches unter heftigem Zischen aufgenommen wird), so dass jede Erhitzung möglichst vermieden wird:

$$2\,HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\,HPO_3.$$

Der syrupdicke Inhalt des Becherglases wird dann in eine tubulirte, trockene Retorte gebracht und ein eng an den Hals anschliessender Kolben vorgelegt. Bei gelinder Wärme wird dann der flüchtigste Theil abdestillirt, wobei der Kolben nur durch Wasser kalt gehalten wird. Das Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere, tief orangeroth gefärbte in ein enges Probirrohr gegossen wird, das man mit Eiswasser abkühlt, wobei sich nochmals eine kleine Menge einer schweren Flüssigkeit ausscheidet, von der man die obere wieder durch Decantiren trennt und sie in einem dünnen, engen Stöpselrohr durch Eis oder eine Kältemischung abkühlt. Das Stickstoffpentoxyd krystallisirt aus; man giesst dann die Mutterlauge ab, schmilzt die Krystalle bei gelinder Wärme und kühlt wieder ab, wobei sich noch etwas Mutterlauge ausscheidet, welche abgegossen wird[1]).

Wird die Temperatur beim Eintragen des Phosphorpentoxydes nicht sehr niedrig gehalten, so bilden sich braune Dämpfe in reichlicher Menge und die Operation missglückt. Verfährt man jedoch sehr vorsichtig und sorgt dafür, dass sich die Temperatur nie über 0° erhebt, so lässt sich das reine Pentoxyd erhalten, indem man die teigartige Mischung, welche beim Zusammenbringen der Säure mit Phosphorpentoxyd entsteht, in eine geräumige Retorte bringt und gelinde erhitzt. Unter starkem Aufblähen der Masse destillirt das Anhydrid über und krystallisirt in der gut abgekühlten Vorlage (Berthelot).

(306) Stickstoffpentoxyd bildet farblose, stark glänzende, rhombische Säulen mit Winkeln von etwa 60° und 120° und sich daraus ableitende sechsseitige Säulen. Bei 15° und 20° erscheint es schwach gelblich und schmilzt bei etwa 30° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bei 45° bis 50° unter Ausstossen brauner Dämpfe und unter Zersetzung siedet. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion und beim Aufbewahren verflüssigt es sich und explodirt nach einiger Zeit von selbst. Je niedriger die Temperatur, je länger ist es haltbar und sublimirt dann in schönen Krystallen an die kälteren

[1]) Weber, Journ. prakt. Chem. [2] 6, 342.

Stellen des Rohres, in welchem es aufbewahrt wird. In trockener Luft verflüchtigt es sich sehr rasch, während es an feuchter Luft unter Bildung von Salpetersäure zerfliesst und sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung löst:

$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Es besitzt sehr kräftig oxydirende Eigenschaften; mit Schwefel zusammengebracht, bilden sich weisse Dämpfe, welche sich zu einem weissen Sublimat von Nitrosulfonsäureanhydrid, $S_2O_5(NO_2)_2$, verdichten (siehe weiter unten). Phosphor und Kalium verbrennen in gelinde erwärmtem Anhydrid mit grossem Glanze. Holzkohle wirkt selbst bei Siedhitze nicht darauf ein, verbrennt aber, wenn einmal entzündet, im Dampfe mit blendendem Lichte.

Mit reiner Salpetersäure vereinigt es sich zu der Verbindung $N_2O_5 + 2HNO_3$; dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, hat bei 18° das specifische Gewicht 1,642 und erstarrt bei 5° zu einer krystallinischen Masse. Auch diese Verbindung, welche sich bei der oben angeführten Darstellung des Pentoxydes in der schwereren Flüssigkeitsschicht findet, zersetzt sich beim Aufbewahren unter Explosion. Ihre Bildung ist vollständig analog der der Dischwefelsäure aus Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure und ihre Constitution daher wohl:

$$\begin{array}{l} NO_2-O-NO-OH \\ \qquad\qquad\quad >O \\ NO_2-O-NO-OH. \end{array}$$

Die Constitution des Stickstoffpentoxydes selbst ist, bei Annahme von fünfwerthigem Stickstoff:

$$NO_2.O.NO_2 \text{ oder } \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!N-O-N\!<\!\!\begin{matrix}O\\O.\end{matrix}$$

Nitroxylchlorid, NO_2Cl.

Volumgewicht des Dampfes = 40,65.

(307) Das Chlorid der Salpetersäure entsteht, wenn man ein Gemenge von Stickstoffperoxyd und Chlor durch eine erhitzte Glasröhre leitet (Hassenbach). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Salpetersäure (Williamson):

$$SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NO_2.OH = SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + NO_2Cl.$$

Ferner erhält man diese Verbindung, wie schon erwähnt, durch die Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat, am bequemsten, wenn man Phosphoroxychlorid auf Blei- und Silbernitrat einwirken lässt[1]):

$$POCl_3 + NO_2.OAg = PO(OAg)_3 + 3NO_2Cl.$$

[1]) Odet u. Vignon, Compt. rend. 70, 96.

Es ist eine schwere, gelbliche Flüssigkeit, welche schon bei $+5^0$ siedet, und durch Wasser in Salpetersäure und Chlorwasserstoff zerlegt wird.

Stickstoffmonoxyd oder Stickoxydul, N_2O.

Constitutionsformel: $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!O$.

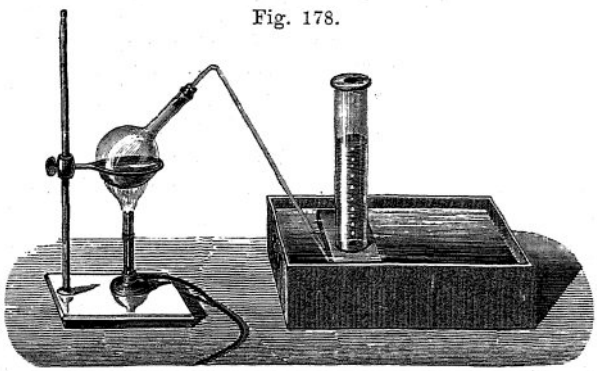
Volumgewicht = 21,99.

(308) Dieses Gas bildet sich bei der Einwirkung von leicht oxydirbaren Körpern, wie z. B. Kaliumsulfid, feuchter Eisenfeile, schwefligsauren Salzen u. s. w. auf Stickoxyd, auf diese Weise wurde es zuerst von Priestley 1772 dargestellt. Ferner entsteht es, wenn man Zink und andere Metalle in sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst. Um Stickstoffoxydul darzustellen, benutzt man jedoch diese Methoden nicht, sondern die Eigenschaft des Ammoniumnitrates oder salpetersauren Ammoniaks, beim Erhitzen in Wasser und Stickstoffmonoxyd zu zerfallen:

$$NO_3NH_4 = N_2O + 2H_2O.$$

Das Salz wird am besten erst geschmolzen, um es vollständig zu trocknen und dann in einem Kölbchen nicht zu schnell erhitzt, bis eine

Fig. 178.



regelmässige Gasentwickelung eintritt (Fig. 178); lässt man dieselbe zu stürmisch werden, so kann Explosion eintreten, oder das Gas wird durch Stickoxyd, Stickstoff und Ammoniak verunreinigt, was auch geschieht, wenn man bis zur vollständigen Verflüchtigung des Salz erwärmt, da dann das Kölbchen überhitzt wird. Das Stickoxyd kar durch Waschen mit Eisenvitriollösung entfernt werden, und Chlo. was auch häufig im Gase vorkommt, da das käufliche salpetersaure Ammoniak oft Chlorammonium enthält, beseitigt man, indem man das Gas in Berührung mit Natronlauge lässt.

Stickstoffmonoxyd ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack, welches das specifische

Gewicht 1,52 hat (Colin). Es ist ziemlich löslich in Wasser, weshalb man es über warmem Wasser auffängt; sein Absorptionscoëfficient ist nach Carius[1]):

$$c = 1{,}30521 - 0{,}045620t + 0{,}000683t^2.$$

Ein Raumtheil Wasser löst bei 760 mm Druck und

0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0
1,3052	1,0954	0,9196	0,7778	0,6700	0,5962.

Die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur ziemlich rasch ab, weshalb man das Gas über heissem Wasser auffängt. Noch leichter ist es in Alkohol löslich; sein Absorptionscoëfficient wird bei 760 mm Druck durch folgende Formel ausgedrückt (Carius):

$$c = 4{,}17805 - 0{,}0698160t + 0{,}0006090t^2.$$

(309) Das Stickoxydul wurde zuerst von Faraday durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak in einem knieförmig gebogenen Glasrohre (Fig. 179) in flüssigem Zustande erhalten. Um es in grösserer Menge zu verdichten, pumpt man das in einem Kautschuksack enthaltene Gas in den Natterer'schen Apparat (s. Kohlendioxyd), in welchem es bei 0^0 und 30 Atmosphären Druck zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt wird, welche unter dem Drucke von 767,3 mm bei $-87{,}9^0$ siedet und bei 0^0 das specifische Gewicht 0,9369 hat. Wie andere verflüssigte Gase hat auch das flüssige Stickoxydul einen hohen Ausdehnungscoëfficienten; ein Raumtheil bei 0^0 wird bei 20^0 1,1202 Raumtheile (Andreef), während ein Raumtheil des Gases bei 0^0 gemessen, bei 20^0 nur 1,0732 Raumtheile einnimmt. Bringt man Wasser in das flüssige Stickoxydul, so gefriert es, bewirkt aber zugleich eine explosionsartige Gasentwickelung. Es lässt Phosphor, Kalium, Kohle u. s. w. unverändert, aber brennende Kohle schwimmt darauf unter lebhafter Verbrennung. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, bindet es beim Verdampfen im luftleeren Raume soviel Wärme, dass die Temperatur auf -140^0 sinkt. Taucht man ein mit der Flüssigkeit gefülltes Röhrchen in ein Bad flüssigen Kohlendioxydes und lässt letzteres unter der Luftpumpe verdampfen, so erstarrt das Stickoxydul zu farblosen Krystallen, deren Dampfspannung weniger als eine Atmosphäre beträgt. Im offenen Gefässe kühlt sich das flüssige Stickoxydul auf -100^0 ab, was man mit einem Weingeistthermometer beobachten kann; nimmt man nun das Thermometer heraus, so erstarrt die anhängende Flüssigkeit, wobei die Temperatur auf -115^0 sinkt.

Fig. 179.

Wenn man einen starken Luftstrom durch flüssiges Stickstoffmonoxyd gehen lässt, so bildet sich ebenfalls die feste Verbindung, doch nur schwierig; leichter erhält man sie, wenn man einen sogenannten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 94, 140.

Verstaubungsapparat anwendet, durch den man die Flüssigkeit laufen lässt und dabei einen kräftigen Luftstrom einbläst; das Stickstoffmonoxyd verdichtet sich dann zum Theil als eine dichte, schneeartige Masse [1]).

(310) Gasförmiges Stickoxydul unterhält wie Sauerstoff die Verbrennung vieler Körper; ein glimmender Span entzündet sich darin; glühende Holzkohle verbrennt sehr lebhaft, ebenso eine erhitzte Stahlfeder mit Funkensprühen; schwach brennender Schwefel erlischt im Gase, weil seine Temperatur nicht hoch genug ist, um das Stickoxydul in seine Elemente zu zerlegen; erhitzt man den Schwefel genügend stark, so brennt er im Gase mit schön violetter Flamme, und Kalium oder Natrium werden darin beim gelinden Erhitzen unter glänzender Feuererscheinung zuerst in Peroxyde und dann in Nitrite verwandelt.

Stickoxydul übt beim Einathmen eine eigenthümliche Wirkung auf den thierischen Organismus aus und erzeugt Ohrensausen, Rausch, Bewusstlosigkeit und endlich Tod durch Erstickung. Vögel sterben in dem reinen Gase schon in 36 Stunden und Kaninchen nach wenigen Minuten. Wird es aber, sobald Bewusstlosigkeit eintritt, wieder durch Luft ersetzt, so verschwinden die Erscheinungen schnell und es bleibt keine schädliche Nachwirkung zurück. Wenn ein Gemisch von vier Raumtheilen des Gases mit einem Raumtheil Sauerstoff $1^1/_2$ bis 2 Minuten eingeathmet wird, so erzeugt es berauschendes Gefühl, ohne Störung des Bewusstseins (H. Davy, L. Hermann) [2]). Wegen dieser Eigenschaften nennt man es auch Lustgas oder Lachgas, und, da bei der Einathmung auch eine vollständige Gefühllosigkeit eintritt, wird das Stickoxydul, statt Chloroform, bei kürzeren chirurgischen Operationen und z. B. von Zahnärzten häufig angewandt. Das dazu verwandte Stickoxydul wird im Grossen dargestellt und in 40 cm lange und 15 cm weite, starke, eiserne Cylinder, welche mit einem starken Schraubenventil versehen sind, unter Druck eingepumpt.

Fig. 180.

(311) Die Zusammensetzung des Gases lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln.

Man bringt ein bestimmtes Volum in eine mit Quecksilber abgesperrte, schwach gebogene Röhre, Fig. 180, in deren oberem Theile sich ein Stückchen Natrium befindet, verschliesst dann das offene Ende der Röhre mit dem Finger und erhitzt das Natrium mit der Lampe. Nach der Verbrennung lässt man erkalten und findet, dass das Volum sich nicht geändert hat und das rückständige Gas reiner Stickstoff ist. Da nun zwei Raumtheile des Gases 4,398 wiegen und zwei Raumtheile

[1]) Wills, Journ. Chem, Soc. [2] **12**, 21. — [2]) Jahresber. 1865, S. 662.

oder 28,02 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, so beträgt die Menge des Sauerstoffes 15,96 und ein Molecül Stickoxydul enthält daher auf 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Stickstoff.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man in einem abgesperrten Volum des Gases eine Stahlspirale durch den galvanischen Strom zum Glühen erhitzt, wobei das Eisen verbrennt und reiner Stickstoff zurückbleibt.

Um die Zusammensetzung des Gases durch das Eudiometer festzustellen, verpufft man es mit Wasserstoff:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2 + H_2O.$$

Bringt man Platinschwamm in dieses Gasgemenge, so erglüht er und es entstehen ebenfalls Wasser und Stickgas.

Untersalpetrige Säure oder Nitrosylsäure, $H_2N_2O_2$.

(312) Die Salze dieser Säure wurden zuerst von Divers durch Reduction einer wässerigen Kaliumnitratlösung mit Natriumamalgam erhalten; es bildet sich hierbei zuerst Kaliumnitrit, welches bei weiterer Reduction auf Zusatz von etwas Hydroxylamin, in untersalpetrigsaures Kalium, Kaliumnitrosit, KNO, übergeht [1]). Dasselbe Salz entsteht auch durch Elektrolyse von Kaliumnitritlösung [2]) sowie durch Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf alkalisches Ferro- oder Stannohydroxyd [3]). Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit scheidet sich Silbernitrosit, AgNO, in Form eines gelben Niederschlages aus. Die beste Darstellungsmethode ist jedoch die durch Einwirkung von Alkalien auf die Salze der Hydroxylaminsulfonsäure, $HO.NH.SO_3H$. Mit verdünnten Säuren bildet diese Substanz Hydroxylaminsulfat, durch Einwirkung von Alkalien entsteht kein Hydroxylamin, sondern Alkalisulfit und Nitrosit, neben Stickstoffoxydgas, welches als Zersetzungsproduct des Alkalinitrosits auftritt [4]).

$$2\,HO.NH.SO_3K + 4\,KOH = K_2N_2O_2 + 2\,K_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Die Bildung von Nitrositen aus den Hydroxylaminderivaten beweist, dass in diesen Salzen das Sauerstoffatom zwischen dem Stickstoffatom und dem Metall stehen muss. Da keine Verbindung bekannt ist, in welcher der Stickstoff als einwerthiges Element auftritt, so ist es natürlich, dass den Nitrositen die doppelte Formel

$$\begin{matrix} N.O.K \\ \| \\ N.O.K \end{matrix}$$

zukommt.

---

[1]) Divers, Proc. Roy. Soc. **19**, 425. — [2]) Zorn, Ber. Chem. Ges. **12**, 1509. — [3]) Divers u. Haga, Journ. Chem. Soc. 1885, S. 561. Dunstan u. Dymond, Journ. Chem. Soc. 1887, S. 646. — [4]) Divers u. Haga, Journ. Chem. Soc. 1889, S. 760.

Letzteres wird weiter durch die Thatsache bekräftigt, dass die Dampfdichte des Aethylnitrosits der Formel $(C_2H_5)_2N_2O_2$ entspricht [1]). Untersalpetrige Säure wurde ferner erhalten durch Zusatz einer Natriumnitritlösung zu einer Lösung von Hydroxylaminsulfat und rascher Erwärmung auf 60°. Hierbei findet folgende Reaction statt:

$$HO \cdot NH_2 + ON \cdot OH = HON : N \cdot OH + H_2O.$$

Die Säure zerfällt vollständig in Stickstoffoxydul und Wasser, fügt man indess eine grössere Menge von Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich eine beträchtliche Menge von Silbernitrosit aus [2]).

Freie untersalpetrige Säure ist noch nicht erhalten worden, beim Freiwerden aus ihren Salzen auf Zusatz von Säuren zerfällt dieselbe in ihr Anhydrid (Stickstoffoxydul) und Wasser. Selbst die Salze zersetzen sich in ähnlicher Weise unter Bildung von Stickstoffoxydul und Alkali. Nach Berthelot ist die Ursache, dass Stickstoffoxydul mit Basen keine Nitrosite liefert, auf den Umstand zurückzuführen, dass die Differenz zwischen der Bildungswärme von untersalpetriger Säure in Lösung (— 57,4 cal.) und der des Stickstoffoxyduls (— 20,6 cal.) grösser ist, als die Neutralisationswärme der Säure.

Eine wässerige Lösung der untersalpetrigen Säure kann durch Einwirkung der berechneten Menge verdünnter Salzsäure auf Silbernitrosit erhalten werden; dieselbe ist farblos und stark sauer und ist selbst beim Kochen gegen Säuren und Alkalien beständig. Kaliumpermanganat wandelt die freie Säure bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure quantitativ in Salpetersäure um; in alkalischer Lösung entsteht salpetrige Säure. Die freie Säure entfärbt weder Jodlösung, noch macht dieselbe aus Jodkalium Jod frei [3]).

Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd, NO.

Volumgewicht = 14,99.

(313) Dieses Gas wurde schon von van Helmont beobachtet, welcher es aber mit seinem Gas sylvestre (S. 7) verwechselte; genauer wurde es zuerst von Priestley untersucht, welcher es Salpetergas nannte.

Stickoxyd bildet sich, wenn man gewisse Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, Zinn u. s. w., sowie Phosphor und andere leicht oxydirbare Körper, in Salpetersäure auflöst. Gewöhnlich stellt man es dar, indem man Kupferblech oder Kupferdrehspäne mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 übergiesst und das Gas mit Wasser und Natronlauge wäscht:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O.$$

---

[1]) Zorn, Ber. Chem. Ges. 11, 1630. — [2]) Wislicenus, Ber. Chem. Ges. 26, 772. Thum, Monatshefte 14, 284. — [3]) Thum, Monatshefte 14, 294.

Das erhaltene Gas ist jedoch nie rein, sondern enthält freien Stickstoff und Stickoxydul, und zwar von dem letzteren um so mehr, je grösser die Menge des gebildeten Kupfernitrates ist[1]). Um es chemisch rein zu erhalten, leitet man es in eine kalte, concentrirte Lösung von Eisenvitriol, mit welchem es eine eigenthümliche, später zu beschreibende Verbindung bildet, die sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe löst. Durch Erwärmen dieser Lösung wird reines Stickoxyd erhalten. Auch durch Erwärmen von Eisenvitriol mit Salpetersäure oder eines Gemisches von Eisenvitriol und Natriumnitrat mit verdünnter Schwefelsäure wird ein reines Stickoxyd erhalten, sowie, wenn man mit Salpeter auf eine, freie Salzsäure enthaltende Lösung von Eisenchlorür einwirkt (Gay-Lussac).

(314) Stickoxyd ist ein farbloses Gas, welches das specifische Gewicht 1,039 hat (Bérard) und sich bei -11^0 unter einem Drucke von 104 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet[2]). Der Luft ausgesetzt, verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben unter Erwärmung und Bildung rother Dämpfe von Stickstofftrioxyd und Stickstoffperoxyd.

Erhitzt man in dem Gase eine Spirale von Eisendraht durch den galvanischen Strom zum Glühen, so verbrennt dieselbe mit Funkensprühen mit grüngelbem Schimmer, so lange noch Stickoxyd vorhanden ist, schliesslich bleibt reiner Stickstoff zurück, dessen Volum genau die Hälfte des angewandten Gases ist. Leitet man das Gas über erhitztes Kalium, so verbrennt dasselbe mit lebhaftem Glanze; dagegen bleibt Natrium bei der Hitze einer Weingeistflamme unverändert; beide Metalle verhalten sich daher gegen Stickoxyd ähnlich, wie gegen die Elemente der Chlorgruppe. Phosphor verbrennt ebenfalls im Gase mit blendendem Lichte, aber nur dann, wenn er vorher schon lebhaft brennt, während schwach brennender Phosphor, sowie brennender Schwefel und eine brennende Kerze in dem Gase erlöschen, da die Temperatur dieser Flammen nicht hoch genug ist, um das Stickoxyd in seine Elemente zu zerlegen. Lässt man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in einem mit Stickoxyd gefüllten Gefässe verdampfen und entzündet das Gemenge, so verpufft es mit einer schönen blauen Flamme, deren Licht reich an chemisch wirksamen Strahlen ist. Von dieser Eigenschaft hat man Gebrauch gemacht, um eine Lampe zu construiren, mit deren Lichte man bei Ausschluss des Tageslichtes photographiren kann[3]).

Der Name Stickstoffdioxyd ist dem Stickoxyd gegeben worden, weil es auf dieselbe Menge von Stickstoff zweimal so viel Sauerstoff enthält als das Stickoxydul oder das Stickstoffmonoxyd. Wie aber aus dem Volumgewichte hervorgeht, hat es die Molecularformel NO und folglich eine einfachere Constitution als das Stickstoffmonoxyd. Im Einklange hiermit stehen seine physikalischen und chemischen Eigen-

[1]) Acworth, Journ. Chem. Soc. **28**, 828. — [2]) Cailletet, Compt. rend. **85**, 1017. — [3]) Sell, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 1522.

schaften; es verflüssigt sich nicht unter den Bedingungen, unter welchen Stickoxydul es thut; ferner ist es viel beständiger beim Erhitzen als das letztere und folgt daher dem Gesetze, dass bei analogen, gasförmigen Verbindungen die einfacher zusammengesetzte sich viel schwieriger verflüssigt und hartnäckiger der Zersetzung widersteht, als eine von mehr complicirter Zusammensetzung.

Stickstofftrioxyd, $N_2O_3 = NO . O . NO.$

Volumgewicht des Dampfes = 37,95.

(315) Wenn man Stärkemehl, Zucker, Arsentrioxyd und andere leicht oxydirbare Körper mit Salpetersäure erwärmt, so entwickeln sich rothe Dämpfe, welche Stickstofftrioxyd und Stickstoffperoxyd in wechselnden Mengen enthalten und sich durch Abkühlen zu einer sehr flüchtigen, grün gefärbten Flüssigkeit verdichten lassen.

Um reines Stickstofftrioxyd darzustellen, kann man diese Flüssigkeit benutzen (oder noch besser wendet man reines Stickstoffperoxyd an), leitet Stickoxyd durch die erwärmte Flüssigkeit, lässt das entweichende Gasgemisch durch ein heisses Rohr streichen und verdichtet das Product in einer von einer Kältemischung umgebenen Röhre [1]).

Stickstofftrioxyd entsteht auch, wenn man ein Gemisch von einem Raumtheile Sauerstoff und vier Raumtheilen Stickoxyd durch eine erhitzte Röhre streichen lässt:

$$2NO + O = N_2O_3.$$

Es ist eine tiefblaue, bewegliche Flüssigkeit, welche bei -10^0 eine prächtig indigoblaue Farbe annimmt und noch nicht bei -30^0 erstarrt. Schon bei -2^0 fängt es an, sich zu zersetzen unter Abgabe von Stickoxyd und zerfällt beim Erwärmen zum Theil in dieses Gas und Stickstoffperoxyd. Früher glaubte man, dass diese Zersetzung vollständig sei und die Verbindung nur bei sehr hoher und sehr niedriger Temperatur existire, was von Lunge widerlegt wurde; wäre nämlich dieses der Fall, so müsste der Dampf sich vollständig in Tetroxyd verwandeln, wenn man genügend Sauerstoff oder Luft zusetzt. Letzteres wird nun von Schwefelsäure unter Bildung von Salpetersäure und Nitrosulfonsäure, $SO_2(NO_2)OH$, absorbirt, während Stickstofftrioxyd nur letztere Verbindung liefert. Indem Lunge nun den Dampf des letzteren bei verschiedener Temperatur, ohne und mit Zusatz von Luft, von Schwefelsäure absorbiren liess und in dieser Lösung den Stickstoff bestimmte, sowie durch Titriren mit Kaliumpermanganat die Sauerstoffmenge ermittelte, welche erforderlich ist, die vorhandenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes in Salpetersäure zu verwandeln, fand er, dass die Dissociation sich gewöhnlich nur auf ein Viertel des Dampfes erstreckt und selbst bei 150^0 noch etwa 36 Proc. Stickstofftrioxyd vorhanden sind [2]).

[1]) Hassenbach, Journ. prakt. Chem. [2] 4, 1. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 357; 15, 495.

Salpetrige Säure, $HNO_2 = NO \cdot OH$.

(316) Stickstofftrioxyd löst sich in eiskaltem Wasser zu einer schön blauen Flüssigkeit:

$$\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\!\!>O.$$

Die wässerige Lösung der salpetrigen Säure, welche im reinen Zustande unbekannt ist, zersetzt sich schon beim gelinden Erwärmen unter Entweichen von Stickoxyd:

$$3NO.OH = NO_2 \cdot OH + 2NO + H_2O.$$

Die Salze dieser Säure oder die Nitrite sind dagegen sehr beständige Körper. Sie entstehen nicht nur durch Einwirkung der Säure auf Oxyde, sondern auch durch Reduction von Nitraten und Oxydation von Ammoniak. So bildet sich Kaliumnitrit beim Schmelzen von Salpeter für sich, oder leichter noch, wenn man das Salz mit Blei oder Kupfer erhitzt:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Nitrite kommen auch in der Natur vor; so enthält die Atmosphäre kleine Mengen von Ammoniumnitrit, und auch in einigen Pflanzensäften sind kleine Mengen von Nitriten nachgewiesen worden (Schönbein). Alle normalen Nitrite sind in Wasser und viele auch in Alkohol löslich; schwer löslich in Wasser ist Silbernitrit, welches aus einer kochend heissen Lösung in langen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Die salpetrigsauren Salze verpuffen auf glühender Kohle wie die Nitrate, von welchen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, dass sie von verdünnten Säuren unter Bildung rother Dämpfe zersetzt werden *und ihre neutrale Lösung durch eine Lösung von Eisenvitriol hell*braun gefärbt wird, welche Farbe auf Zusatz von Essigsäure in Dunkelbraun übergeht. Um ein Nitrit in verdünnten Lösungen nachzuweisen, setzt man Kaliumjodid, Stärkekleister und verdünnte Salzsäure zu. Die letztere macht salpetrige Säure frei, welche augenblicklich das Kaliumjodid unter Freiwerden von Jod zersetzt. Da aber auch andere oxydirende Körper dasselbe thun, so prüft man einen anderen Theil der Lösung, indem man ein wenig Kaliumpermanganatlösung und verdünnte Schwefelsäure zugiebt. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird die rothe Permanganatlösung entfärbt. Um Nitrite in sehr verdünnten Lösungen, wie in natürlichen Gewässern, aufzufinden, destillirt Fresenius das mit reiner Essigsäure angesäuerte Wasser und fängt die ersten Tropfen in mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetztem, kaliumjodhaltigem Stärkekleister auf.

Ein anderes sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure ist, wie Peter Griess gefunden hat, das Phenylendiamin oder Metadiamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, welches zur Darstellung von Farbstoffen im Grossen aus Benzol gewonnen wird. Seine Lösung in verdünnter

Schwefelsäure wird durch Nitrite braun gefärbt; man kann so noch 1 Theil salpetrige Säure in 10 Millionen Theilen Wasser nachweisen, indem dann die Flüssigkeit sich deutlich gelb färbt.

Nitrosylchlorid, NOCl.

Volumgewicht des Dampfes = 32,67.

(317) Das Chlorid der salpetrigen Säure bildet sich durch directe Vereinigung von Stickoxyd und Chlor, sowie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kaliumnitrit:

$$PCl_5 + NO.OK = NOCl + KCl + POCl_3.$$

Ferner entsteht es neben freiem Chlor, wenn man ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) erhitzt:

$$NO_3H + 3\,HCl = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Um es rein zu erhalten, erwärmt man gelinde ein Gemisch von einem Raumtheil Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,42 mit vier Raumtheilen Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,16 und leitet die Gase in concentrirte Schwefelsäure, wobei Chlor und Salzsäure entweichen und sich Nitrosulfonsäure, $SO_4(HNO)$, bildet. Wenn die Säure gesättigt ist, erwärmt man dieselbe mit Kochsalz, wobei reines Nitrosylchlorid entweicht [1]):

$$SO_4\!<\!\begin{matrix}NO\\H\end{matrix} + NaCl = SO\!<\!\begin{matrix}Na\\H\end{matrix} + NOCl.$$

Nitrosylchlorid ist ein gelbes Gas, welches sich bei niedriger Temperatur zu einer gelbrothen Flüssigkeit verdichtet, die bei —8° siedet. Es verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu eigenthümlichen Verbindungen und wird durch basische Oxyde zersetzt unter Bildung eines Nitrits und Chlorids:

$$NOCl + 2\,KOH = KNO_2 + KCl + H_2O.$$

Nitrosylbromid, NOBr.

(318) Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man Stickoxyd in Brom bei —7° bis —15° ein, so lange es verschluckt wird; man erhält so eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich schon bei —2° zu zersetzen anfängt, wobei Stickoxyd entweicht; lässt man die Temperatur auf +20° steigen, so bleibt eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit zurück, welche die Zusammensetzung $NOBr_3$ hat, und welche auch entsteht, wenn man Brom mit Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sättigt. Dieses Nitrosylbromid verflüchtigt sich beim raschen Erhitzen fast ohne Zersetzung, destillirt man es aber langsam, so zerfällt es in seine Bestandtheile (Landolt).

---

[1]) Tilden, Journ. Chem. Soc. [2] 12, 630.

Stickstofftetroxyd oder Stickstoffperoxyd, NO_2.

Volumgewicht = 22,96.

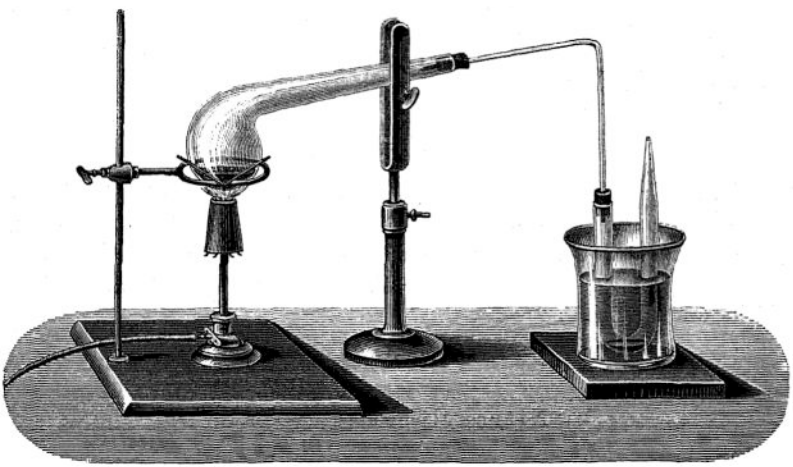
(319) Die rothen Dämpfe, welche sich bei der Verbindung von Stickoxyd mit dem Sauerstoff der Luft bilden, bestehen aus Stickstoffperoxyd. Mischt man deshalb ein Raumtheil trockenen Sauerstoffes mit zwei Raumtheilen trockenen Stickoxydes und leitet den rothen Dampf in eine mit Eis oder einer Kältemischung umgebene Röhre, so verdichtet sich das Peroxyd als Flüssigkeit oder in Krystallen.

Stickstofftetroxyd entsteht auch durch Erhitzen verschiedener salpetersaurer Salze, wie Bleinitrat, das man in einer schwer schmelzbaren Glasretorte erhitzt:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Die Dämpfe werden in die von einer Kältemischung umgebene U-Röhre, Fig. 181, geleitet, wo sich das Peroxyd verdichtet, und

Fig. 181.



Sauerstoff aus der offenen Spitze entweicht. Dieses Verfahren ist indessen nicht bequem und ausserdem mit Verlust verbunden, da der Sauerstoff, auch wenn man das Gasgemisch durch ein Gemisch von Schnee und Salz abkühlt, immer eine Menge des flüchtigen Peroxydes mit sich wegführt.

Viel zweckmässiger ist die folgende Methode. Man übergiesst Arsentrioxyd in erbsengrossen Stücken mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,393 und leitet die rothen Dämpfe in eine mit einer Kältemischung umgebene U-Röhre oder Vorlage, in der sich ein Gemisch von Tetroxyd und Trioxyd condensirt. Durch Einleiten von

Luft oder besser Sauerstoff wird letzteres ebenfalls in das Peroxyd verwandelt und das Product dann rectificirt[1]).

Stickstoffperoxyd entsteht auch bei der Einwirkung von Nitroxylchlorid auf Silbernitrit bei 40° (Exner):

$$AgNO_2 + ClNO_2 = AgCl + 2NO_2.$$

Stickstoffperoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei — 9° zu farblosen Krystallen erstarrt. Etwas oberhalb dieser Temperatur ist die flüssige Verbindung ebenfalls farblos; aber beim weiteren Erwärmen färbt sie sich erst schwach grünlichgelb, bei + 10° ist sie rein gelb, bei 15° orangeroth und wird bei weiterem Erhitzen noch dunkler. Sie siedet bei 22° und bildet einen rothbraunen Dampf von unangenehmem, erstickendem Geruch, dessen Farbe um so dunkler wird, je höher er erhitzt und zuletzt fast schwarz wird. Das Gas wird von Schwefelkohlenstoff reichlich gelöst.

(320) Das dampfförmige Peroxyd giebt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, welches sich mit der Farbe des Dampfes nicht ändert, obgleich die Veränderung der Farbe, welche der Dampf beim Erhitzen erleidet, darauf hindeutet, dass das Peroxyd in zwei verschiedenen Zuständen existirt, wofür die Bestimmung des Volumgewichtes den Beweis liefert. Bei sehr niedriger Temperatur entspricht dasselbe nämlich beinahe der Formel N_2O_4, bei höherer aber der Formel NO_2. So fanden Playfair und Wanklyn folgende specifische Gewichte des Dampfes:

Temperatur	Specif. Gew.	Entsprechendes Moleculargewicht
97,5°	1,783	51,5
24,5°	2,520	—
11,3°	2,645	—
4,2°	2,588	74,8

Wie man sieht, liegen diese Zahlen zwischen den Moleculargrössen $NO_2 = 45{,}93$ und $N_2O_4 = 91{,}86$. Man darf daher annehmen, dass das flüssige Stickstoffperoxyd aus den Molekeln N_2O_4 besteht, welche beim Erhitzen allmälig in die Molekeln NO_2 zerfallen. Aus den beobachteten specifischen Gewichten haben Deville und Troost berechnet, dass der Dampf des Peroxydes bei verschiedenen Temperaturen in 100 Raumtheilen folgende Zusammensetzung hat:

Temperatur	NO_2	N_2O_4
26,7°	20,00	80,00
60,2	50,04	49,96
100,1	89,23	20,77
135	98,96	1,04
140	100,00	0,00

Bei 140° besteht also der fast schwarze Dampf nur aus den einfachen Molekeln NO_2.

[1]) Hassenbach, Journ. prakt. Chem. [2] 4, 1.

Mit wenig eiskaltem Wasser zersetzt sich das Peroxyd in salpetrige Säure und Salpetersäure:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

Sein Dampf nimmt daher an feuchter Luft eine saure Reaction an, weshalb man es früher Untersalpetersäure nannte. Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur bildet es Salpetersäure und Stickoxyd, da, wie schon erwähnt, die salpetrige Säure dann weiter zerfällt:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Ist zugleich Sauerstoff vorhanden, so verbindet sich natürlich das Stickoxyd damit zu Peroxyd, welches wieder vom Wasser zersetzt wird, und auf diese Weise kann das Peroxyd vollständig in Salpetersäure verwandelt werden. Um dieses, sowie die Bildung des Peroxydes aus Stickoxyd zu zeigen, kann man den Apparat Fig. 182 benutzen. Das obere Gefäss, welches ein wenig Wasser enthält, ist mit reinem Stickoxyd gefüllt und steht durch die in eine Spitze ausgezogene Röhre *A* in Verbindung mit dem unteren, in welchem mit Lackmus blau gefärbtes Wasser enthalten ist. Leitet man nun durch die zweite Röhre *B* langsam Sauerstoff ein, so entstehen rothe Dämpfe, welche vom Wasser bald absorbirt werden. Hierdurch entsteht ein luftverdünnter Raum und das gefärbte Wasser strömt als Fontaine in das obere Gefäss ein und färbt sich roth. Ist das Stickoxyd vollständig rein und sorgt man dafür, dass der Sauerstoff gegen das Ende nur sehr allmälig zutritt, so füllt sich das obere Gefäss vollständig mit Wasser (Bruylants).

Die Constitution der Untersalpetersäure ist wahrscheinlich:

$$\begin{array}{l} NO_2 \\ | \\ O \\ | \\ NO \end{array}$$

Zu Gunsten dieser Formel spricht zunächst der Zerfall der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure:

$$NO_2 . O . NO + HOH = NO_2 . OH + NO . OH$$

und ferner die von N. O. Witt ermittelte Bildung von salpetersaurem Diazobenzol aus Anilin und Untersalpetersäure:

$$C_6H_5 . NH_2 + NO_2 . O . NO = C_6H_5 . N = N . O . NO_2 + H_2O.$$

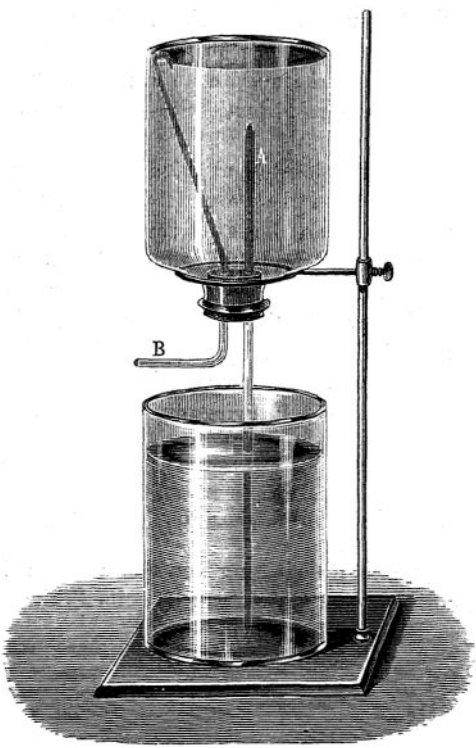
Der Constitution $NO_2.O.NO$ entsprechend ist die Untersalpetersäure als Nitrosylnitrat anzusehen.

Aus dem Verhalten der Untersalpetersäure gegen Amylen, wodurch die Verbindung $C_5H_{10}(NO_2)_2$ entsteht, welcher die Constitutionsformel $C_5H_{10}\begin{matrix}ONO\\ONO\end{matrix}$ zukommt, hat Victor Meyer die Constitutions-

formel $\begin{matrix} NO-O \\ | \\ NO-O \end{matrix}$ für die Untersalpetersäure aufgestellt, während Günsberg für dieselbe $\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$ annimmt.

Wenn man ein Gemisch von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff der Wirkung des Inductionsstromes aussetzt, so entfärbt es sich, indem sich nach Berthelot ein höheres Oxyd bildet, welches er Uebersalpetersäure (acide perazotique) nennt. Dasselbe ist sehr unbeständig und zerfällt nach einiger Zeit wieder in Sauerstoff und Stickstoffperoxyd[1]). Hautefeuille und Chappuis erhielten dieselbe Verbindung durch Einwirkung des Inductionsstromes auf Luft; seine Bildung geht mit der von Ozon Hand in Hand und erreicht ein Maximum, worauf Zersetzung in Stickstoffperoxyd und Sauerstoff eintritt und das Ozon verschwindet. Das farblose Gasgemisch giebt ein eigenthümliches Absorptionsspectrum; kühlt man es auf — 23° ab, so verdichtet sich ein sehr flüchtiges, krystallinisches Pulver, welches nicht isolirt werden konnte. Um die Zusammensetzung der Verbindung zu bestimmen, wurde sie in Schwefelsäure absorbirt und die rückständige Luft analysirt. Ferner wurde die Contraction gemessen, welche stattfand, wenn die Bildung des neuen Oxydes und des Ozons ihr Maximum erreicht hatte, und das Volum des in Verbindung getretenen Stickstoffes ermittelt. Hieraus ergab sich die Formel NO_3 für den Gaszustand[2]). Die feste Verbindung ist wahrscheinlich Stickstoffhexoxyd, N_2O_6.

Fig. 182.



[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 432. — [2]) Compt. rend. **92**, 80, 134; **94**, 1111, 1306.

Verbindungen des Stickstoffes mit Schwefel und Selen.

Schwefelstickstoff oder Stickstoffsulfid, N_2S_2.

(321) Man erhält diesen Körper neben anderen Verbindungen bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Chlorschwefel [1]) oder auf Thionylchlorid [2]). Es ist ein gelbes Pulver, welches aus Schwefelkohlenstoff in gelbrothen, rhombischen Säulen krystallisirt. Beim Erhitzen auf 120° färbt es sich dunkel und erzeugt einen die Schleimhäute reizenden Geruch. Gegen 135° sublimirt es in feinen gelbrothen Krystallen, fängt bei 158° unter Gasentwickelung an zu schmelzen und verpufft bei 160° unter Feuererscheinung; durch Stoss detonirt es ebenfalls mit grosser Heftigkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Stickstoffsulfid, das in Chloroform suspendirt ist, entsteht Thionitrosylchlorid, NSCl, das in hellgelben Prismen krystallisirt, welche an der Luft schwarz werden und beim Erhitzen in Schwefelmonochlorid und Stickstoff zerfallen. Es verbindet sich mit Stickstoffsulfid zu dem Körper N_3S_3Cl, der aus Chloroform in kupferrothen Nadeln krystallisirt, die stechend senfartig und an Chlorschwefel erinnernd riechen und an feuchter Luft sich rasch schwärzen. Diese und ähnliche Verbindungen sind schon von Fordos und Gélis, aber nicht rein, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Stickstoffsulfid erhalten worden [3]).

Selenstickstoff oder Stickstoffselenid, N_2Se_2.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Selentetrachlorid. Es ist eine orangegelbe Masse, welche beim Erhitzen auf 200° sowie durch geringen Druck heftig explodirt.

Stickoxydschweflige Säure oder Dinitrosulfonsäure, $H_2SO_3(NO)_2$.

(322) Die Alkalisalze dieser Säure, welche farblos und krystallinisch sind, entstehen, wenn man Stickoxyd in die alkalische Lösung eines Sulfites leitet. Die freie Säure ist nicht bekannt, da alle Säuren, selbst Kohlensäure, ihre Salze in ein Sulfat und Stickstoffmonoxyd zersetzen:

$$K_2SO_3N_2O_2 = K_2SO_4 + N_2O.$$

Erhitzt man das Kaliumsalz für sich, so zerfällt es in Kaliumsulfit und Stickoxyd (Pelouze).

---

[1]) Fordos und Gélis, Ann. Chem. Pharm. **78**, 71; **80**, 258. — [2]) Michaelis, Ber. Chem. Gesell. [2] **6**, 460. — [3]) Demarçay, Compt. rend. **91**, 854; **92**, 726.

Schwefelstickstoffsäuren.

(323) Durch Vermischen der Lösungen von Kaliumnitrit und normalem Kaliumsulfit, sowie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkalische Lösung von Kaliumnitrit hat Fremy[1]) eine Reihe merkwürdiger Verbindungen erhalten, welche Salze eigenthümlicher Säuren sind, die im freien Zustande nicht bekannt sind:

Kaliumammontetrasulfonat, $NH(SO_3K)_4$, entsteht als ein krystallinischer Niederschlag, wenn man einen Ueberschuss von Kaliumsulfit zu einer Lösung von Kaliumnitrit hinzufügt:

$$4\,K_2SO_3 + KNO_2 + 3\,H_2O = NH(SO_3K)_4 + 5\,KOH.$$

Diese Reaction ist sehr merkwürdig, da beim Zusammenbringen von zwei neutralen Salzen sich das kräftigste Alkali, welches wir kennen, abscheidet. Durch längere Berührung mit Wasser oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge zerlegt sich das Salz in saures Kaliumsulfat und Kaliumammontrisulfonat:

$$NH_2(SO_3K)_4 + H_2O = KHSO_4 + NH_2(SO_3K)_3.$$

Das letztere Salz bildet in kaltem Wasser unlösliche Krystallnadeln und lässt sich aus kochender, verdünnter Kalilauge umkrystallisiren. Kocht man es aber mit angesäuertem Wasser, so findet Zersetzung statt und es entsteht das Kaliumsalz der Ammondisulfonsäure, $NH_3(SO_3H)_2$:

$$NH_2(SO_3K)_3 + H_2O = NH_3(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Dieses Salz krystallisirt in zugespitzten, sechsseitigen Säulen und wird beim weiteren Kochen mit einer verdünnten Säure wie folgt zerlegt:

$$NH_3(SO_3K)_1 = NH_2 + SO_2 + K_2SO_4.$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man das trockene Salz auf 200° erhitzt[2]).

Hydroxylamindisulfonsäure (Sulfazotinsäure), $N(OH)(SO_3H)_2$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht, wenn man Lösungen von Kaliumnitrit und Kaliumsulfit, welche auf ein Molecül des ersteren weniger als vier Molecüle des letzteren enthalten, mischt. Es bildet lange, harte, glänzende und durchsichtige Krystalle. Kocht man es mit Wasser, so entsteht Kaliumhydroxylaminmonosulfonat:

$$N(OH)(SO_3K)_2 + H_2O = NH(OH)SO_3K + HKSO_4.$$

Dieses Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; wird es aber mit Kalilauge gekocht, so zersetzt es sich in Ammoniak, Kaliumsulfat und Stickstoffmonoxyd:

$$4\,NH(OH)SO_3K + 4\,KOH = N_2O + 2\,NH_3 + 4\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 15, 408. — [2]) Claus und Koch. Ann. Chem. Pharm. 152, 336.

Ausser diesen hier beschriebenen Verbindungen kennt man noch die Salze verschiedener anderer Schwefelstickstoffsäuren [1]).

Nitrososulfonsäure, $NO_2.SO_2.OH$; $SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$.

(324) Die sogenannten Bleikammerkrystalle, welche sich immer bilden, wenn es in den Schwefelsäurekammern an Wasserdampf fehlt, bestehen aus dieser Verbindung, die am besten rein erhalten wird, wenn man Schwefeldioxyd auf concentrirte Salpetersäure einwirken lässt:

$$SO_2 + NO_2 . OH = SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}.$$

Zu ihrer Darstellung leitet man trockenes Schwefeldioxyd in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure, bis die Masse breiartig wird und trocknet sie auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure.

Es bildet sich auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, $SO_2Cl(OH)$, auf Silbernitrat [2]).

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Nitrosylchlorid in Schwefelsäure leitet:

$$NOCl + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}ONO\\OH\end{matrix} + HCl.$$

Ferner erhält man sie durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Schwefelsäure:

$$2NO_2 + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = NO_2 . OH + SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}.$$

Sie bildet vierseitige, rhombische Säulen oder eine blätterige oder körnige, krystallinische Masse, welche bei 30° unter Entwickelung rother Dämpfe zu schmelzen anfängt.

In wenig kaltem Wasser lösen sich die Krystalle ohne Gasentwickelung zu einer blauen Flüssigkeit, die Schwefelsäure und salpetrige Säure enthält:

$$SO_2\begin{matrix}ONO\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HO . NO.$$

In concentrirter Schwefelsäure sind sie ohne Zersetzung löslich, und diese Lösung kann ohne Entweichen von rothen Dämpfen destillirt werden.

Nitrosulfonchlorid, $SO_2\begin{matrix}ONO\\Cl\end{matrix}$.

(325) Dieses Chlorid bildet sich durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Nitrosylchlorid und durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Silbernitrat (Thorpe):

---

[1]) Claus, Ann. Chem. Pharm. **158**, 52 u. 194. — [2]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. 1882, **1**, 297.

$$SO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + NO_2 . OAg = SO_2\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix} + AgCl.$$

Es ist eine weisse, blätterige Krystallmasse, welche beim Erhitzen schmilzt und sich unter Abgabe von Nitrosylchlorid zersetzt. Wasser zerlegt es in Schwefelsäure, Salzsäure und salpetrige Säure oder deren Zersetzungsproducte (Weber).

Nitrosulfonanhydrid, $SO_2\begin{matrix}ONO\\O\\ONO\end{matrix}SO_2$.

(326) Wenn Nitrosulfonsäure erhitzt wird, so zerfällt sie in Wasser und das Anhydrid, welches jedoch auf diese Weise nicht rein erhalten werden kann, da das gebildete Wasser auf die noch vorhandene Nitrosulfonsäure einwirkt und sie zersetzt, so dass schliesslich ein Gemisch von Schwefelsäure und Nitrosulfonanhydrid zurückbleibt, aus welchem sich das letztere nicht abscheiden lässt, da es fast bei derselben Temperatur siedet wie Schwefelsäure [1]).

Das Anhydrid wird aber leicht erhalten, wenn man trockenes Stickoxyd zu Schwefeltrioxyd leitet, so lange es absorbirt wird und dabei allmälig bis beinahe zum Siedepunkte erhitzt:

$$3SO_2 . O + 2NO = SO_2\begin{matrix}ONO\\O\\ONO\end{matrix}SO_2 + SO_2.$$

Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen des Oxynitrosulfonanhydrids (s. unten) und durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Schwefeldioxyd. Bringt man letzteres mit einer Auflösung des ersteren in Schwefelkohlenstoff zusammen, so scheidet sich Nitrosulfonhydrid in Krystallen aus [2]).

Es krystallisirt in farblosen, harten, quadratischen Säulen, welche bei 217° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erhitzen dunkler wird und gegen 360° ohne Zersetzung siedet. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosulfonsäure. Auf der Haut erzeugt sie gelbe oder schwärzliche Flecke.

Oxynitrosulfonsäureanhydrid, $SO_2\begin{matrix}ONO\\O\\ONO_2\end{matrix}SO_2$.

(327) Entsteht durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Stickstofftetroxyd in der Kälte und ist eine weisse Krystallmasse, die beim Erwärmen unter Sauerstoffverlust in die vorhergehende Verbindung übergeht (Weber).

---

[1]) Michaelis und Schumann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1075. — [2]) Friedberg, Jahresber. Chem. 1883, S. 307.

Nitroxypyroschwefelsäure, $\begin{matrix} SO_2 < OH \\ SO_2 < O \\ \phantom{SO_2 <} ONO_2. \end{matrix}$

Bringt man Schwefeltrioxyd mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte zusammen, so bildet sich eine dicke, ölige Flüssigkeit, aus der sich bei einer gewissen Concentration diese Verbindung in Krystallen abscheidet. Sie löst sich ohne Zersetzung in warmer, verdünnter Salpetersäure und beim Erkalten bilden sich Krystalle, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten.

Ammoniumsulfonsäuren und Hydroxylamine.

(328) Im Jahre 1845 wurden von Fremy[1]) eine Anzahl krystallinischer Salze, die von Säurederivaten, welche sowohl Stickstoff wie Schwefel enthalten, durch Wechselwirkung von Nitriten und Sulfiten dargestellt. Claus[2]), welcher diese Salze weiter untersuchte, wies nach, dass dieselben Sulfonsäuren sind, d. h. Verbindungen, welche die Gruppe SO_2OH enthalten. Claus betrachtete indess diese Verbindungen fälschlich als Sulfonsäuren der hypothetischen Substanz NH_5, während Berglund[3]) und vor Allem Raschig[4]) bewiesen, dass dieselben Sulfonderivate von Ammoniak, Hydroxylamin und dem hypothetischen Dihydroxylamin, $NH(H)_2$, sind.

Kaliumnitrilsulfonat, $N(SO_3K)_3 + 2H_2O$. Diese Verbindung, welche von Claus Kaliumtrisulfammonat genannt wurde, wird durch Einwirkung eines Ueberschusses concentrirter Kaliumsulfitlösung auf eine Lösung von Kaliumnitrit erhalten; das Salz scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus alkalischer Lösung umkrystallisirt werden kann:

$$KNO_2 + 3K_2SO_3 + 2H_2O = N(SO_3K)_3 + 4KOH.$$

Diese Reaction ist insofern bemerkenswerth, als eines der stärksten Alkalien durch Wechselwirkung zweier neutraler Salze in Freiheit gesetzt wird.

Kaliumnitrilsulfonat krystallisirt mit zwei Molekeln Wasser und bildet dünne, seidene, rhombische Nadeln, welche durch kochendes Wasser wie folgt zersetzt werden:

$$N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2SO_3H + K_2SO_2 + KHSO_4.$$

Aus der heissen Lösung werden auf Zusatz von Baryumchlorid nur zwei Drittel des Schwefels als Baryumsulfat gefällt.

Kaliumimidodisulfonat, $NH(SO_3K)_2$. Kocht man das Nitrilsulfonat nur kurze Zeit mit Wasser, so geht die Zersetzung desselben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 315. — [2]) Ibid. **152**, 336, 351; **158**, 52, 194. — [3]) Lund's Universitas Arskrift, 12 und 13. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **241**, 161.

nicht so weit, wie obige Gleichung andeutet, sondern es bildet sich hauptsächlich Kaliumimidodisulfonat:

$$N(SO_3K)_3 + H_2O = NH(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Dieses Salz ist leichter aus dem Nitrilsulfonat durch Anfeuchten mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten. Man lässt etwa 24 Stunden stehen und krystallisirt die Masse aus verdünntem Ammoniak um. Kaliumimidodisulfonat bildet monosymmetrische Krystalle, welche durch Kochen mit Wasser in Amidosulfonsäuren und Kaliumsulfat zersetzt werden. Eine grosse Anzahl anderer Imidodisulfonate sind von Divers und Haga[1]) dargestellt worden, die interessantesten derselben sind Ammoniumimidodisulfonat, $NH(SO_3NH_4)_2$, und basisches Ammoniumimidosulfonat, $NH_4.N(SO_3NH_4)_2$, welche zuerst von H. Rose im Jahre 1834 durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeltrioxyd erhalten und als Parasulfammonium bezw. Sulfatammon bezeichnet wurden.

Amidosulfonsäure, NH_2SO_3H. Diese Säure ist, wie schon erwähnt, das Endproduct der Einwirkung kochenden Wassers auf das oben beschriebene Salz. Dieselbe ist eine sehr beständige Verbindung, welche farblose, rhombische Prismen bildet und in Wasser schwer löslich ist. Das Kaliumsalz, NH_2SO_3K, der Säure krystallisirt ähnlich wie die Säure selbst.

Hydroxylamindisulfonsäure, $HO.N.(SO_3H)_2$. Dieselbe ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber das Kaliumsalz, welches durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfit auf Kaliumnitrit in wässeriger Lösung bei 0° entsteht. Die Reaction vollzieht sich leichter mit den Natriumsalzen, welche in erforderlichen Verhältnissen gemischt werden:

$$NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 = HO.N(SO_3Na)_2 + NaOH.$$

Da das Natriumsalz in Wasser leicht löslich ist, so wird dasselbe am besten durch Hinzufügen einer äquivalenten Menge concentrirter Kaliumchloridlösung in das Kaliumsalz umgewandelt.

Kaliumhydroxylamindisulfonat, $HO.N(SO_3K)_2 + 2H_2O$, scheidet sich beim Stehen in dichten Krystallen aus, welche leicht von der kleinen Menge feiner Nadeln des Kaliumnitrilsulfonates, welche gleichzeitig entstehen, getrennt werden können. Es bildet monosymmetrische Krystalle, welche leicht in Wasser löslich sind. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren geht dasselbe zunächst in Hydroxylaminsulfonsäure und dann in Hydroxylamin über, welches sich mit der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure zu Sulfat verbindet.

Hydroxylaminsulfonsäure, $HO.NH.SO_3H$. Dieselbe ist, wie die Amidosulfonsäure, im freien Zustande beständig und bildet

[1]) Journ. Chem. Soc. 1892, S. 943.

eine syrupähnliche Flüssigkeit. Das Kaliumsalz, $HO.NH.SO_3K$, wird am besten durch partielle Zersetzung des Disulfonates mit heissem Wasser erhalten und kann dasselbe durch Umkrystallisation aus dieser Lösung gereinigt werden. Mit Alkalien behandelt, liefert es Salze der untersalpetrigen Säure, welche früher bereits erwähnt wurden.

Nitrosohydroxylaminsulfonsäure oder Dinitrososulfonsäure, $H_2SN_2O_5$. Die Alkalisalze dieser Säure, welche farblose, krystallinische Substanzen sind, werden gebildet, wenn Stickstoffoxyd in eine alkalische Sulfitlösung eingeleitet wird. Die freie Säure ist unbekannt, da alle Säuren, selbst Kohlendioxyd, die Salze in Sulfate und Stickstoffoxydul zersetzen. Mit Natriumamalgam reducirt, werden die Salze in Hyponitrit und Sulfit verwandelt, woraus hervorgeht, dass dieselben die Gruppe N_2O_2 enthalten, die sowohl mit Kalium, wie mit der Sulfonsäure verbunden ist. Diese Reactionen werden genügend durch die von Raschig vorgeschlagene Constitutionsformel $ON.N(OK)SO_3K$ erklärt, nach welcher das Kaliumsalz ein basisches Salz der Hydroxylaminsulfonsäure ist, in welcher die Wasserstoffatome durch die Gruppe NO ersetzt sind.

Dihydroxylaminsulfonsäure, $(HO)_2N.SO_3H$, ist unbekannt, das basische Kaliumsalz derselben wird manchmal bei der Darstellung der Hydroxylamindisulfonate aus Kaliumnitrit und Schwefelwasserstoff gebildet. Das Salz bildet eine krystallinische, unbeständige Substanz, welche durch Säuren, unter Entwickelung von Stickstoffoxydul zersetzt wird. Das Salz ist wahrscheinlich identisch mit Fremy's Kaliumsulfazinit. Fremy beschrieb auch ein Salz unter dem Namen Kaliumsulfazinat, welches nach Raschig identisch ist mit einem anderen Hydroxylaminderivat, das durch allmäligen Zusatz einer Kaliumhydrosulfitlösung zur Kaliumnitritlösung, unter beständigem Umrühren, bis die Masse erstarrt, gebildet wird. Dasselbe hat die Zusammensetzung $KHN_2O_3(SO_3K)_2$. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung rother Dämpfe, giebt Stickstoffoxydul ab bei Zusatz von Säuren und zerfällt in wässeriger Lösung in Hydroxylamindisulfonsäure und Kaliumnitrit. Das Salz wird wahrscheinlich aus zwei Kaliumsalzen der Dihydroxylaminsulfonsäure gebildet, unter Eliminirung von Wasser, in folgender Weise:

$$SO_3K.N\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}N.SO_3K = SO_3K.\underset{\underset{OK}{|}}{N}.O.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.SO_3K + H_2O.$$

Im Anschluss an das Vorhergehende untersuchte Raschig[1]) eine Reihe von Salzen, die als Sulfazotinate bekannt sind, welche sich von einer Säure abzuleiten scheinen, welche die Constitution:

$$(SO_3H)_2 : N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}N : (SO_3H_2) \text{ hat.}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **241**, 232.

Die Natur der Reaction zwischen Nitriten und Sulfiten.

(329) Es wird gewöhnlich angenommen, dass der salpetrigen Säure die Constitutionsformel O : N.OH zukommt, indess ist es nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe sich weiter mit einer Molekel Wasser verbinden kann und dann die Constitution $N(OH)_3$ hat. Die Reactionen, welche mit Sulfiten eintreten, können dann leicht erklärt werden, als bestehend in langsamer Substitution der Gruppe SO_3H an Stelle der Hydroxylgruppe, unter Austritt von Wasser und successiver Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure, Hydroxylamindisulfonsäure und Nitrosotrisulfonsäure bezw. ihrer Kaliumsalze, welche Reactionen durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$N(OH)_3 + H.SO_3K = (HO)_2N.SO_3K + H_2O,$$
$$(HO)_2N.SO_3K + HSO_3K = HO.N(SO_3K)_2 + H_2O,$$
$$HO.N(SO_3K)_2 + HSO_3K = N(SO_3K)_3 + H_2O.$$

Amid und Imid der Schwefelsäure.

(330) Lässt man Ammoniak auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform einwirken, so erhält man ein Gemenge von Amid und Imid der Schwefelsäure, $SO_2(NH_2)_2$ und $SO_2 : NH$, gleichzeitig mit einer anderen Substanz, welche wahrscheinlich Imidosulfurylamid, $NH(SO_2NH_2)_2$, ist:

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + SO_2(NH_2)_2,$$
$$SO_2Cl_2 + 3NH_3 = 2NH_4Cl + SO_2.NH.$$

Die drei Verbindungen sind vermöge der verschiedenen Eigenschaften der Silbersalze von einander getrennt worden. Aus den Silbersalzen lassen sich die freien Verbindungen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff isoliren.

Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$, bildet grosse, farblose Krystalle, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind, beim Erhitzen auf 75° weich werden und bei 81° schmelzen. Dasselbe wird durch Alkalien in Salze der Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure), $NH_2.SO_2OH$, verwandelt und liefert ein Silbersalz, $SO_2(NHAg)_2$, welches ein weisses amorphes Pulver bildet.

Sulfimid, SO_2NH, wird gemeinschaftlich mit Sulfamid in der oben beschriebenen Weise gebildet. Dasselbe wird auch erhalten, wenn das letztere über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Sulfimid ist in reinem Zustande noch nicht erhalten worden; die wässerige Lösung desselben ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, wird aber beim Kochen in Ammoniumhydroxylsulfat umgewandelt. Die Silberverbindung SO_2NAg krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche zur Lösung 500 bis 600 Theile Wasser erfordern[1]).

[1]) Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 607.

Die Atmosphäre.

(331) Das jetzige Zeitalter der Chemie ist durch die genaue Untersuchung der atmosphärischen Luft eingeleitet worden, welche zur Erkenntniss führt, dass es verschiedene Luftarten oder Gase giebt, und dass die gewöhnliche Luft der Hauptsache nach ein Gemisch von zwei Gasen, Sauerstoff und Stickstoff, ist.

Vorher wurde die Luft als ein Element angesehen, welchem, da es die Eigenthümlichkeit hat, nach oben zu streben, früher die Eigenschaft der Schwere abgesprochen wurde, obgleich, wie es scheint, schon Vitruvius der Ansicht war, dass die Luft einen Druck ausübe und dadurch das Steigen des Wassers in Pumpen erklärte.

Die Thatsache, dass in einer Saugpumpe das Wasser nicht über eine gewisse Höhe steigen kann, soll zuerst ein Pumpenmacher in Florenz beobachtet haben; Galilei erklärt dieses durch Vergleichung der dem Kolben folgenden Wassersäule mit einer Stange, welche, am oberen Ende befestigt, durch ihr eigenes Gewicht ausgedehnt wird und zuletzt abreisst[1]).

Die richtige Erklärung fand 1643 sein Schüler Torricelli, sein berühmter Versuch wird von Pascal wie folgt beschrieben[2]). Er füllte eine lange, an dem einen Ende verschlossene Glasröhre mit Quecksilber, verschloss das offene Ende mit dem Finger und kehrte die Röhre in einem Gefässe unter Quecksilber um; das Quecksilber fiel zu einer bestimmten Grenze und darüber war ein leerer Raum, der noch jetzt die Torricelli'sche Leere genannt wird. Ueber dem Quecksilber im Gefässe befand sich Wasser, und als er nun die Röhre hob, so dass die Oeffnung in das Wasser kam, floss das Quecksilber aus, während Wasser dafür eindrang und die Röhre vollständig erfüllte.

Das Steigen des Wassers und des Quecksilbers in luftleeren Röhren wird durch den Druck der Luft verursacht; da aber das erstere beinahe 13,6 mal leichter als Quecksilber ist, so muss es 13,6 mal höher steigen als das letztere.

Die Röhren, welche Torricelli zu seinen Versuchen benutzte, werden in Florenz aufbewahrt und sind in Fig. 183 dargestellt.

Torricelli's Versuch wurde 1644 in Frankreich bekannt und Pascal beschloss, Torricelli's Erklärung durch weitere Versuche zu prüfen; wenn dieselbe richtig ist, so muss, wenn man einen Berg besteigt, das Quecksilber in der Röhre fallen und beim Heruntergehen wieder steigen.

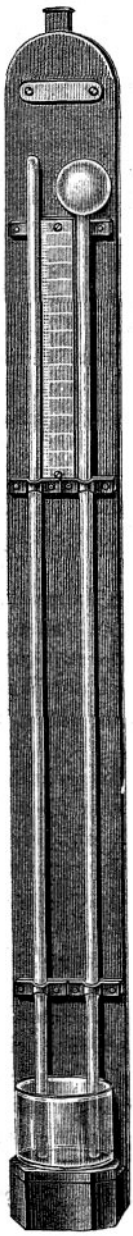
Da Pascal verhindert war, diesen Versuch selbst auszuführen, so veranlasste er seinen Schwager Périer, es zu thun, welcher am

---

[1]) Karsten's Encyklopädie der Physik 23, 815. — [2]) Traite de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air. Préface.

19. September 1648 den Puy de Dôme bestieg und fand, dass die Quecksilbersäule beim Hinaufgehen fortwährend sank, beim Heruntergehen aber wieder stieg, bis sie, als er wieder am Fusse angekommen war, die ursprüngliche Höhe erreicht hatte. Die Richtigkeit der Erklärung Torricelli's war somit vollständig bewiesen. Weder Torricelli noch Pascal gaben ihrem Apparate einen besonderen Namen; der Ausdruck Barometer wurde von Boyle zuerst gebraucht[1]).

Fig. 183.



(332) Um den Einfluss des Luftdruckes auf die Barometerhöhe zu zeigen, stülpt man eine mit Quecksilber gefüllte Barometerröhre in einem mit Quecksilber gefüllten Gefässe um und befestigt die Röhre durch einen Kautschukstopfen in den Hals des Recipienten einer Luftpumpe. Pumpt man nun die Luft aus, so sinkt das Quecksilber im Barometer, und zuletzt, wenn ein fast vollständiges Vacuum erzielt ist, steht es innerhalb der Röhre fast eben so hoch als in dem weiteren Gefässe. Wenn man nun wieder Luft zulässt, so steigt es wieder bis zu der anfänglichen Höhe.

Dass die Spannkraft der Luft nach oben hin abnimmt, ist natürlich durch die Schwere bedingt; an der Meeresoberfläche würde sie constant sein, wenn nicht die Sonnenwärme fortwährend Druck- und Temperaturveränderungen hervorriefe. Diese Schwankungen des atmosphärischen Druckes machen bei Bestimmungen von Gasvolumen unter Luftdruck die jedesmalige Beobachtung des Barometers nöthig. Als mittleren oder normalen Barometerstand an der Meeresoberfläche bei 0^0 nimmt man gewöhnlich 760 mm an, und dieser entspricht einem Drucke von 1033,3 g auf einen Quadratcentimeter.

Nach den sehr genauen Bestimmungen Regnault's wiegt im Breitengrade von Paris bei 0^0 und dem normalen Barometerstande ein Liter trockene Luft 1,293187 g[2]), während nach Lasch unter denselben Umständen in Berlin das Gewicht eines Liters gleich 1,293635 g ist, oder fast genau $^1/_{773}$ von dem des Wassers[3]). Luft wurde zuerst von Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtet[4]), welche nach Wro-

[1]) New Experiments on Cold, 1664—65. — [2]) Mém. de l'Acad. 21. — [3]) Pogg. Ann. Ergänzungsb. 3. — [4]) Compt. rend. 85, 1270.

blewski bei — 192,2° siedet[1]). Bei der Verflüssigung tritt keine Trennung in ihre Bestandtheile ein.

Wie weit sich die Atmosphäre erstreckt, ist nicht bekannt; eine Grenze nimmt man deshalb an, weil in einer gewissen Höhe die Centrifugalkraft grösser wird als die Schwerkraft, und dieses findet in einer Höhe von 2000 geographischen Meilen statt; doch wie uns Lichtreflexionen in der Dämmerung zeigen, ist die Luft in einer Höhe von 10 Meilen schon so verdünnt, dass man diese als die Grenze der merklichen Dichtigkeit annehmen kann. Hätte die Luft eine gleichförmige Dichtigkeit, so würde die Atmosphäre fast genau 8000 m oder etwas mehr als eine Meile hoch sein. Das Gesammtgewicht der Atmosphäre beträgt 5 Trillionen Kilogramm.

(333) Die atmosphärische Luft enthält ausser Sauerstoff und Stickstoff als normale Bestandtheile Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak (mit Kohlensäure verbunden). Andere Gase und Dämpfe kommen nur an gewissen Orten in nachweisbarer Menge vor. Fernere, regelmässig auftretende Bestandtheile sind Kochsalz, Ammoniumnitrit und andere Salze, sowie Staub, welcher immer thierische oder pflanzliche Samen oder Sporen enthält.

Die Entdeckung der Zusammengesetztheit der Luft ist in der historischen Entwickelung beschrieben, wo schon erwähnt ist, dass Cavendish zuerst das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff genau feststellte.

Er selbst sagt darüber: „Während des letzten halben Jahres habe ich die Luft an 60 verschiedenen Tagen untersucht, um zu finden, ob sie zu einer Zeit mehr phlogistisirt ist, als zu einer anderen, konnte aber keinen bestimmten Unterschied finden, obgleich Wind und Wetter an diesen Tagen sehr verschieden waren; einige waren sehr schön und klar, andere sehr nass und neblig[2])."

Von der Luft eines jeden Tages machte er sieben bis acht Analysen und benutzte dazu verschiedene Verfahren, so dass er über 400 Versuche angestellt haben muss. Er untersuchte weiter, ob die Luft in London verschieden von der Landluft ist, aber, obgleich er zuweilen kleine Unterschiede fand, so stimmten die Mittel der beiden Versuchsreihen fast vollständig mit einander überein und das Ergebniss der Untersuchung war, dass die Luft in 100 Theilen 20,83 Theile dephlogistisirte Luft oder Sauerstoff enthält.

Die constante Zusammensetzung der Luft führte verschiedene Chemiker, wie Prout, Döbereiner und Thomson zu der Ansicht, dass sie eine chemische Verbindung von vier Raumtheilen Stickstoff mit einem Raumtheile Sauerstoff sei. Gegen eine solche Auffassung trat Dalton auf; er zeigte, dass Luft nur ein mechanisches Gemenge

---

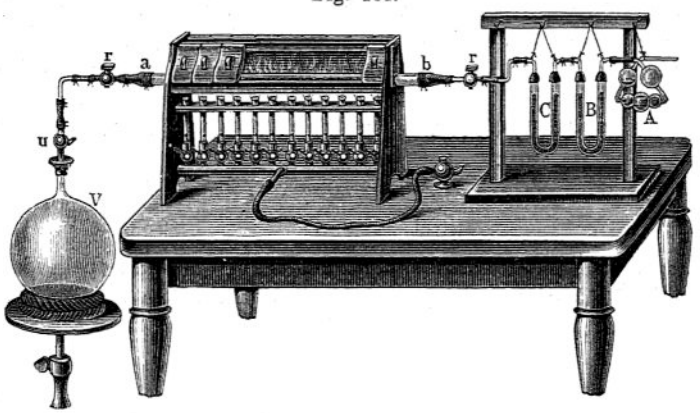
[1]) Compt. rend. 98, 982. — [2]) An account of a new Eudiometer. Phil. Trans. 1783, p. 106.

ist, und nahm deshalb an, dass, da der Sauerstoff schwerer als Stickstoff ist, die Zusammensetzung der Luft in den höheren Schichten der Atmosphäre eine andere sein müsse als in den niederen. Diese Ansicht wurde widerlegt von Gay-Lussac und Thénard, welche fanden, dass die vermittelst eines Luftballons in einer Höhe von 7000 m gesammelte Luft genau soviel Raumtheile Sauerstoff enthielt als die Luft in Paris, und spätere genauere Untersuchungen von Brunner über die Luft auf dem Faulhorn haben bestätigt, dass das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff in den verschiedenen Luftschichten constant ist.

Die wichtige Frage, ob die Zusammensetzung der Luft wirklich unveränderlich, und wieviel Sauerstoff darin enthalten ist, wurde weiter verfolgt von Gay-Lussac und Humboldt, welche fanden, dass in Paris der Sauerstoffgehalt zwischen 20,9 und 21,1 wechselt, während Davy in London Schwankungen zwischen 20,8 und 21,1 Proc. erhielt; dagegen fanden Thomson in Glasgow und Kuppfer in Kasan 21,1 Raumtheile.

(334) Die Methoden, welche diese Forscher anwandten, waren indessen nicht genau genug. Die ersten zuverlässigen Bestimmungen wurden 1841 von Dumas und Boussingault[1]) ausgeführt, welche die Zusammensetzung der Luft dem Gewichte nach ermittelten. Sie benutzten dazu einen ähnlichen Apparat, wie ihn Fig. 184 zeigt. Der

Fig. 184.



grosse Ballon *V* wurde so vollständig als möglich ausgepumpt und dann mit der Röhre *ab* verbunden, welche reines, aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirtes Kupfer enthielt und in einem Ofen durch Holzkohlen zum Glühen erhitzt. Diese Röhre stand dann auf der einen Seite in Verbindung mit den Röhren *A*, *B*, *C*, von denen die letztere Kalilauge und die anderen mit Schwefelsäure getränkten Bims-

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 3, 257.

stein enthielten, um alle durchgehende Luft wasserfrei zu machen und ihr alles Kohlendioxyd und Ammoniak zu entziehen. Sobald die Röhre *ab* lebhaft glühte, wurde der Hahn *r'* so weit geöffnet, dass Luft langsam in den Apparat eintrat; in Berührung mit dem glühenden Kupfer gab sie an dasselbe ihren Sauerstoff ab, und der Ballon füllte sich mit reinem Stickgas. Er wurde dann gewogen, wieder ausgepumpt und nochmals gewogen. Die Kupferröhre, welche vor dem Versuche luftleer gewogen war, wurde sodann mit Stickstoff gefüllt gewogen und darauf ihr Gewicht nochmals im luftleeren Zustande bestimmt. Das folgende Beispiel ist aus dieser Versuchsreihe entnommen:

	Gramm
Luftleere Kupferröhre vor dem Versuche	647,666
Dieselbe, nach dem Versuche mit Stickstoff gefüllt . .	651,415
Nach dem zweiten Auspumpen	651,346
Ballon mit Stickstoff gefüllt bei 19° und 762,7 mm Barometerhöhe.	1403,838
Luftleerer Ballon bei 19,4° und 762,7 mm Druck . .	1391,554.

Das Gewicht des Sauerstoffes berechnet sich hieraus zu 3,680 g; das des Stickstoffes im Ballon zu 12,304 *g* und das in der Röhre zu 0,069 g, oder in 100 Gewichtstheilen:

Sauerstoff	22,92
Stickstoff	77,08.

Dumas und Boussingault benutzten zwei Ballons von verschiedener Grösse und erhielten die folgenden Resultate:

	Gewicht des Sauerstoffes in 100 Theilen.	
1841	Kleiner Ballon	Grosser Ballon
27. April	22,92	22,92
28. „	23,03	23,09
29. „	23,03	23,04
Mittel	22,993	23,016.

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 23,005 Gewichtstheile Sauerstoff auf 76,995 Gewichtstheile Stickstoff, und hieraus berechnet sich mit Hülfe der Volumgewichte das Raumverhältniss:

Sauerstoff	20,77
Stickstoff	79,23
	100,00.

Diese Versuche wurden später von anderen Chemikern wiederholt, welche folgende Resultate erhielten:

	Gewichtstheile Sauerstoff
Lewy in Kopenhagen 1841	22,998
Stas in Brüssel 1842	23,100
Marignac in Genf 1842	22,990.

Die Luft enthält folglich auf je 23 Gewichtstheile Sauerstoff 77 Gewichtstheile Stickstoff.

(335) Viel einfacher als die Gewichtsbestimmung der Luft ist die Ermittelung ihrer Zusammensetzung dem Volum nach, wozu man das schon früher beschriebene Eudiometer benutzt (Fig. 95). Diese Methode hat den grossen Vorzug, dass man nur kleine Luftmengen gebraucht und rasch und dennoch äusserst genau arbeiten kann.

Die Ausführung ist die folgende: Man bringt in das Eudiometer eine gewisse Menge Luft, bestimmt deren Volum genau, setzt dann eine genügende Menge von Wasserstoff zu, liest wieder das Volum des Gemisches genau ab und lässt dann einen elektrischen Funken durchschlagen. Nach dem Erkalten findet man, dass eine Volumverminderung eingetreten ist, da der vorhandene Sauerstoff sich mit seinem zweifachen Volum Wasserstoff vereinigt hat; der dritte Theil der Volumverminderung giebt demnach das Volum des Sauerstoffes.

Um recht genaue Resultate zu erhalten, muss man ein Eudiometer anwenden, welches ungefähr 1 m lang und 0,025 m weit und sehr genau kalibrirt ist, und alle Versuche müssen in einem Zimmer ausgeführt werden, dessen Temperatur nur geringen und allmäligen Schwankungen unterworfen ist[1]).

Die Luft, welche untersucht werden soll, sammelt man entweder in halbe Liter-Kolben, deren Hals vor der Lampe ausgezogen ist, oder in an beiden Enden ausgezogenen Röhren. In dieselben bringt man ein Stückchen Aetzkali und ein Stückchen Chlorcalcium, welche man durch Zusatz eines Tropfens Wasser an das Glas ankrystallisiren lässt. Der Zweck ist, die gesammelte Luft zu trocknen und ihr das darin enthaltene Kohlendioxyd zu entziehen; denn obgleich die Menge des letzteren selten 0,05 Procent übersteigt, würde dasselbe doch eine Fehlerquelle sein, da es sich beim Explodiren mit Knallgas in sein gleiches Volum Kohlenmonoxyd verwandelt, und derselbe Raumtheil Wasserstoff, indem er zu Wasser oxydirt wird, verschwindet.

Ehe man das Eudiometer mit Quecksilber füllt, bringt man einen Tropfen Wasser in das obere Ende, so dass die Gase immer mit Wasserdampf gesättigt sind, worauf man natürlich in der Berechnung Rücksicht zu nehmen hat. Der Grund dazu ist, dass es schwierig ist, das lange Eudiometer, sowie das Quecksilber absolut trocken zu bekommen, und man daher vorzieht, in einer Atmosphäre zu arbeiten, die mit Dampf gesättigt ist, da man dessen Spannkraft für jede Temperatur genau kennt.

Bei der Berechnung der Resultate muss man weiter das Volum des gebildeten Wassers in Anschlag bringen; um dieses zu thun, berechnet man das Volum der verschwundenen Gase für 1 m Queck-

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden.

silberdruck und 0°, multiplicirt diese Zahl mit 0,0007 und zieht das Product von der beobachteten Raumverminderung ab (Bunsen).

(336) Der folgende Auszug aus Bunsen's „Gasometrischen Methoden" zeigt, wie vollkommen diese Methode ist:

„Um einen Maassstab für die Genauigkeit dieser Methode zu geben, lasse ich eine Reihe von Analysen folgen, die ich im Januar und Februar 1846 mit Luft aus dem Hofe des Marburger Laboratoriums mehr zur Prüfung der Methode, als zur Feststellung der Luftzusammensetzung angestellt habe.

Erste Reihe.

9. Januar. Lufttemp. Max. 1,4° C., Min. 0,25° C., Barometer 0,7648.

	Vol.	Druck bei 0°	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck
Angewandtes Luftvolum .	841,8	0,5101	0,3	428,93
Nach Zulassung von H. .	1051,7	0,7137	0,3	749,77
Nach der Explosion . . .	878,8	0,5469	0,3	480,09

Luft: in 100 Theilen

N	79,030
O	20,970
	100,000.

Angewandtes Luftvolum .	859,3	0,5225	0,6	448,00
Nach Zulassung von H. .	1051,9	0,7079	0,6	743,01
Nach der Explosion . . .	870,3	0,5317	0,6	461,72

Luft: in 100 Theilen

N	79,037
O	20,963
	100,000.

11. Januar. Lufttemp. Max. — 0,88° C., Min. — 2,6 C., Barometer 0,7562.

Angewandtes Luftvolum .	885,4	0,5388	0,5	476,20
Nach Zulassung von H. .	1052,7	0,7031	0,5	738,82
Nach der Explosion . . .	858,3	0,5136	0,5	440,03

Luft: in 100 Theilen

N	79,073
O	20,927
	100,000.

13. Januar. Lufttemp. Max. — 1,5° C., Min. — 2,5° C., Barometer 0,7423.

Angewandtes Luftvolum .	882,2	0,5276	0,9	464,94
Nach Zulassung von H. .	1053,8	0,6929	0,8	729,38
Nach der Explosion . . .	861,8	0,5084	0,7	437,83

Luft: in 100 Theilen	
N	79,086
O	20,914
	100,000.

14. Januar. Lufttemp. Max. — 2,4° C., Min. — 4,9° C., Barometer 0,7477.

	Vol.	Druck bei 0°	*Temp. C.*	Vol. bei 0° und 1 m Druck
Angewandtes Luftvolum .	870,3	0,5213	0,3	453,20
Nach Zulassung von H. .	1045,0	0,6914	0,3	721,71
Nach der Explosion . . .	858,0	0,5099	0,2	437,01

Luft: in 100 Theilen	
N	79,050
O	20,950
	100,000.“

Es folgt dann eine zweite Reihe von 21 Versuchen, die mit einem kleineren Eudiometer angestellt wurden und ganz ähnliche Ergebnisse lieferten. Bunsen fährt darin fort:

„Bei Normalbestimmungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft lässt sich leicht ein noch höherer Grad von Schärfe erreichen, wenn man die einzelnen Ablesungen von Stunde zu Stunde wiederholt. Aus der Uebereinstimmung der abgelesenen reducirten Volumina ist es dann leicht ersichtlich, an welcher Stelle der Beobachtungsreihe das grösste Gleichgewicht in den Temperaturen eingetreten ist. Ich gebe als Beispiel einer solchen Bestimmung die Analyse einer Luft, die am 31. Mai 1847 ebenfalls im Hofe des chemischen Laboratoriums zu Marburg aufgefangen war und welche mit einem anderen, etwas kleineren Eudiometer ausgeführt wurde.

Angewandtes Luftvolum	6^h 0′	754,9	0,5045	15,4	360,52	360,62.
	7^h 0′	755,0	0,5046	15,4	360,63	
	8^h 0′	755,2	0,5047	15,5	360,70	
Nach Zulassung von H	11^h 0′	904,0	0,6520	15,8	557,20	557,30.
	12^h 0′	904,6	0,6521	16,0	557,24	
	1^h 0′	904,9	0,6518	16,0	557,17	
Nach der Explosion	3^h 0′	732,3	0,4781	16,1	330,64	330,54.
	4^h 0′	732,5	0,4777	16,1	330,45	
	5^h 0′	732,7	0,4777	16,1	330,54	

N	79,036
O	20,964
	100,000.“

(337) 28 verschiedene Analysen ergaben als Durchschnittszahl 28,924 Proc. Sauerstoff; die kleinste Menge, welche Bunsen fand, war

20,840 Proc. Regnault, welcher ebenfalls eine Reihe von Luftanalysen ausführte, wobei er eine etwas verschiedene, aber ebenfalls sehr genaue, eudiometrische Methode benutzte, erhielt folgende Resultate[1]):

Anzahl der Analysen	Localitäten	Gehalt an Sauerstoff Maximum	Minimum
100	Paris	20,913	20,999
9	Lyon	20,918	20,966
30	Berlin	20,908	20,998
10	Madrid	20,916	20,982
23	Genf und Chamounix .	20,909	20,993
17	Hafen von Toulon . . .	20,912	20,982
5	Atlantischer Ocean . .	20,918	20,965
2	Ecuador	20,960	—
2	Gipfel des Pichincha .	20,949	20,988
2	Südpolarsee	20,860	20,940

Obgleich die gefundenen Unterschiede im Sauerstoffgehalt der Luft sehr gering sind, so sind sie doch zu gross, um von Beobachtungsfehlern herzurühren. Regnault kommt daher zu dem Schlusse, dass unter gewöhnlichen Umständen der Sauerstoffgehalt der Luft innerhalb der Grenzen 20,9 und 21,0 schwankt, dass aber derselbe in tropischen Gegenden manchmal selbst noch unter die Minimalgrenze sinkt, wie am 8. März 1849 im bengalischen Meerbusen, wo er nur 20,4 Proc. war.

Derselbe Gegenstand ist später von Angus Smith untersucht worden[2]). Nach diesen Beobachtungen enthält die Seeluft und die der Haiden und Berge des schottischen Hochlandes gewöhnlich 21 Proc. Sauerstoff, während in grösseren Städten, namentlich bei Nebel, der Gehalt bis auf 20,82 Proc. sinkt, und in Bergwerken nur 20,26 Proc. beträgt.

Die älteren Beobachtungen von Brunner, Gay-Lussac und Regnault, dass in den höheren Luftschichten das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff dasselbe ist, wie an der Erdoberfläche, ist später durch Frankland bestätigt worden, welcher die Luft, die er auf der Spitze des Montblanc gesammelt hatte, analysirte[3]).

Der Sauerstoffgehalt der Luft schwankt also zwischen 20,9 und 21 Volumprocenten, während er sich aus den im §. 334 angeführten Gewichtsanalysen zu 20,8 Volumprocenten berechnet. Der Unterschied rührt daher, dass bei den Gewichtsbestimmungen gewisse Versuchsfehler unvermeidlich sind, welche den Sauerstoffgehalt etwas zu klein erscheinen lassen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **36**, 385. — [2]) On air and rain, 1872. — [3]) Journ. Chem. Soc. **13**, 22.

(338) Dass die Luft der Hauptsache nach ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, und keine chemische Verbindung ist, lässt sich leicht nachweisen. Nach dem Gesetze von Gay-Lussac verbinden sich Gase stets in sehr einfachen Raumverhältnissen; ein solches findet aber nicht zwischen den Volumen des Stickstoffes und Sauerstoffes statt. Ferner kann man reinen Sauerstoff und Stickstoff in den richtigen Verhältnissen mischen und erhält so ein Gemenge, das alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft hat, ohne dass bei der Mischung irgend eine Aenderung in der Temperatur oder dem Volum eintritt, was bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets geschieht. Wäre die Luft eine chemische Verbindung oder enthielte sie eine solche, so müsste dieselbe von Wasser unverändert gelöst werden; wenn wir aber die im Wasser absorbirte Luft untersuchen,

Fig. 185.

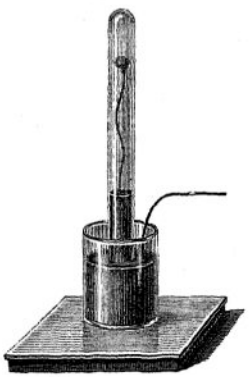
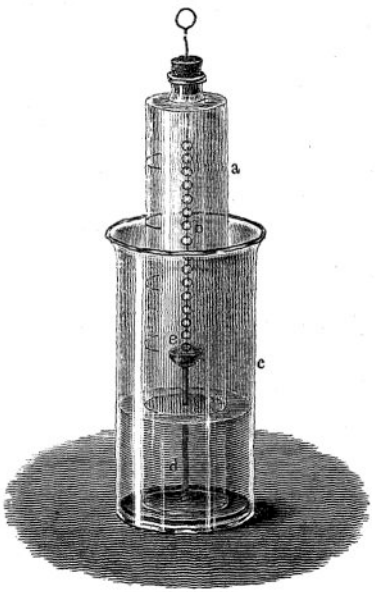


Fig. 186.



so finden wir, dass ihre Zusammensetzung genau dem für Gasgemische gültigen Gesetze der Absorption entspricht.

Um die Zusammensetzung der Luft zu zeigen, benutzt man gewöhnlich den Apparat Fig. 185. In eine calibrirte Glasröhre bringt man ein an einem Kupferdraht befestigtes Stückchen Phosphor und dreht dieselbe unter Quecksilber um. Das Quecksilber steigt allmälig, bis aller Sauerstoff verschwunden ist. Man liest nun wieder ab und reducirt das beobachtete Volum des Stickstoffes, sowie das der ursprünglichen Luftmenge auf Normaldruck und Normaltemperatur und findet, dass nahezu 21 Raumtheile Sauerstoff für je 100 Raumtheile Luft verschwunden sind.

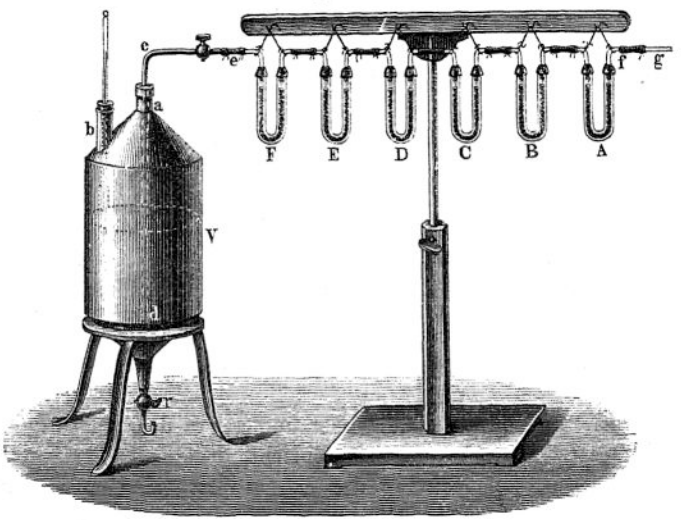
Rascher, aber weniger genau, zeigt man die Zusammensetzung der Luft durch den Apparat Fig. 186. In das Becherglas *c* stellt man den

kleinen eisernen Stand *d*, welcher oben eine kleine Schaale *e* trägt, in welche man ein Stückchen Phosphor legt. Man stülpt dann den tubulirten Cylinder *a* darüber, dessen obere Hälfte in fünf gleiche Raumtheile eingetheilt ist, welche markirt sind. Dann bringt man so viel Wasser in den Apparat, dass es bis zum ersten Theilstrich des Cylinders steht und entzündet den Phosphor, indem man das untere Ende der Messingkette *b* erwärmt, sie in den Cylinder einsenkt und den Tubulus durch den Stopfen, an welchem die Kette befestigt ist, verschliesst. Der Phosphor verbrennt, und wenn sich das gebildete Phosphorpentoxyd im Wasser gelöst hat, findet man, nachdem man so viel Wasser zugegossen hat, dass es ausserhalb und innerhalb des Cylinders gleich steht, dass vier Fünftel vom ursprünglichen Volum der Luft zurückgeblieben sind.

Wie von der Pfordten gefunden hat, ist Chromochlorid, $CrCl_2$, ebenfalls ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Sauerstoff [1]).

(339) Von den anderen gasförmigen Bestandtheilen der Luft ist vor Allem das Kohlendioxyd zu erwähnen, dessen Menge im Ver-

Fig. 187.



hältniss zum Sauerstoff und Stickstoff zwar nur gering ist; aber dennoch ist es ein normaler und sehr wichtiger Bestandtheil der Atmosphäre, da, wie schon unter Sauerstoff erwähnt worden ist, aller organischer Kohlenstoff aus ihm herstammt und während des Kreislaufes des Lebens wieder in dasselbe übergeht.

Die Menge des Kohlendioxydes ist grösseren Schwankungen unterworfen, als die der beiden anderen Gase. Die Landluft enthält im

[1]) Ann. Chem. Pharm. **228**, 112.

Durchschnitt 0,04 und die Seeluft 0,03 Proc., da das Gas vom Wasser ziemlich leicht gelöst wird (Thorpe). In Räumen, wo sich viele Menschen und Thiere aufhalten, oder wo viel Gas oder andere kohlenstoffhaltige Körper verbrannt werden, enthält natürlich die Luft mehr Kohlendioxyd, und, wenn nicht für gute Ventilation gesorgt ist, kann dasselbe schädliche Wirkungen hervorrufen.

Um die Menge des Kohlenoxydes in der Luft zu bestimmen, kann man zwei Methoden anwenden.

Nach der einen, welche Saussure zuerst benutzte, lässt man mittelst eines mit Wasser gefüllten Aspirators *V*, Fig. 187 (a. v. S.) in welchem ein Thermometer *b* befestigt ist, ein bestimmtes Volum Luft durch ein System von Röhren gehen, von welchen *A* und *B* mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein oder Glasstücke enthalten, um die Luft zu trocknen und ammoniakfrei zu machen; *C* und *D* sind mit feuchtem Aetzkalk oder Aetzkali gefüllt, welche das Kohlendioxyd absorbiren. *E* und *F* sind wie *A* und *B* gefüllt und dienen dazu, die durch die trockene Luft aus *C* und *D* mitgeführte Feuchtigkeit zurückzuhalten. Die Gewichtszunahme der vier letzten Röhren ist daher das Gewicht des Kohlendioxydes.

Das folgende Beispiel mag zur näheren Erläuterung dieser Methode dienen.

Am 27. Februar wurden 43,2 Liter Luft bei 8^0 und dem Barometerstande 772,5 mm durch den Apparat gesaugt und gaben eine Gewichtszunahme von 0,0308 g. Da nun 1 Liter Kohlendioxyd bei 0^0 und 760 mm Druck 1,966 g wiegt, so berechnet sich das Volum des in 10000 Raumtheilen Luft enthaltenen Kohlendioxyds, wie folgt:

$$\frac{0{,}0308 \times 760 \times (273 + 8) \times 10\,000}{1{,}966 \times 772{,}5 \times 273 \times 33{,}2} = 3{,}7.$$

Die zweite Methode, welche Pettenkofer[1]) eingeführt hat, ist viel einfacher und arbeitet bedeutend rascher. Man bringt die zu untersuchende Luft entweder durch Saugen, oder mit einem Blasebalg in einen einige Liter enthaltenden Glaskolben, den man mit einer Kautschukklappe verschliessen kann, bringt eine abgemessene Lösung von Aetzbaryt von bekanntem Gehalt hinein und schüttelt dann längere Zeit gut um. Das Kohlendioxyd wird absorbirt, und es bildet sich unlösliches Baryumcarbonat. Nachdem der Apparat einige Zeit gestanden hat, nimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Theil der Flüssigkeit heraus und bestimmt den in Lösung gebliebenen Baryt mit einer titrirten Oxalsäurelösung. Der Punkt der Neutralisation lässt sich sehr genau erkennen, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf frisch bereitetes und im Dunkeln aufbewahrtes, gelbes Curcumapapier bringt. So lange noch der kleinste Ueberschuss an Aetzbaryt

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 23.

vorhanden ist, entsteht am Rande des Tropfens eine braune oder röthliche Zone, indem alle alkalischen Lösungen gelbes Curcumapapier bräunen. Die Baryt- und Oxalsäurelösung stellt man am bequemsten so ein, dass von beiden 1 ccm = 1 mg Kohlendioxyd entspricht. Mittelst dieser Methode wurde am 10. November 1873 die Luft in Manchester untersucht, wobei folgendes Ergebniss erhalten wurde:

Volum der Luft	10,8 Liter
Temperatur	7°
Barometerstand	765 mm
Angewandtes Barytwasser . . .	50 ccm.

Nach dem Schütteln erforderten 25 ccm der Lösung 22 ccm Oxalsäurelösung zur Neutralisation. Folglich waren 6 mg Kohlendioxyd vorhanden oder 2,85 Raumtheile in 10 000 Raumtheilen Luft.

Obgleich die Menge des Kohlendioxydes, verglichen mit der des Sauerstoffes und Stickstoffes, verhältnissmässig gering ist, so beträgt doch die in der Atmosphäre enthaltene Gesammtmenge wenigstens 3000 Billionen Kilogramm.

(340) Noch viel wechselnder als die Menge des Kohlendioxydes ist die des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes. Dieselbe hängt von sehr verschiedenen Ursachen ab, wie von der Temperatur, der Richtung des Windes, der grösseren oder kleineren Entfernung vom Meer oder von grösseren Seeen, der Erhebung des Terrains und der Cultur des Landes. Namentlich aber hat der Reichthum an Waldungen einen entschiedenen Einfluss darauf.

Ein bestimmtes Volum Luft kann nur eine gewisse Menge von Wasserdampf aufnehmen, welche von der Temperatur abhängt und mit derselben zunimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

1 cbm mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält:

bei − 10°	2,284 g	bei + 25°	22,843 g
0°	4,871	30°	30,095
+ 5°	6,795	35°	39,252
10°	9,362	40°	50,700
15°	12,746	100°	588,730
20°	17,157.		

Die Menge von Wasserdampf, welche Luft bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, lässt sich mit dem Barometer bestimmen, indem man in dasselbe einen Tropfen Wasser bringt und das Instrument dann der gewünschten Temperatur aussetzt und die Tension des Wasserdampfes beobachtet. Dieselbe ist bei 10° gleich 9,165 mm (§. 158). Da nun 1 cbm Wasserdampf bei 0° und 760 m 804,75 g wiegt, so braucht 1 cm Luft bei 10° die aus folgender Gleichung berechnete Menge Wasserdampfes zur Sättigung:

$$\frac{804{,}75 \times 273 \times 9{,}165}{283 \times 760} = 9{,}363 \text{ g.}$$

Wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft abgekühlt wird, so scheidet sich das Wasser als Regen, Schnee oder Hagel aus. Wird z. B. 1 Cubik-Kilometer bei 25° mit Feuchtigkeit gesättigte Luft auf 10° abgekühlt, so beträgt die dadurch entstehende Regenmenge beinahe 270000 Centner.

Um die Menge des Wasserdampfes in der Luft zu bestimmen, kann man den oben beschriebenen Apparat von Saussure (Fig. 187) benutzen, indem man die Gewichtszunahme von *A* und *B* bestimmt; dieselben absorbiren zwar auch das Ammoniak, aber die Menge desselben ist verhältnissmässig so gering, dass man sie vernachlässigen kann. Bei dem oben erwähnten Versuche enthielt die Luft in London bei 8° in 1 cm 5,579 g Wasser.

Gewöhnlich aber ermittelt man den Feuchtigkeitsgehalt der Luft durch Hygrometer, von denen das von Regnault eins der besten ist[1]). Die Beschreibung derselben gehört in die Physik.

Es kommt nur selten vor, dass die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, aber ebenso selten ist die vorhandene Menge nur $^1/_{10}$ von der, welche zur Sättigung nöthig ist. Selbst über dem Meere ist die Luft im Mittel eines Jahres oder Monats nie mit Dampf gesättigt; dagegen werden grosse Mengen von Wasserdampf durch die Winde ins Innere des Festlandes getrieben, und zwar im Sommer mehr als im Winter, wenn das Land kälter als das Meer ist, der Wasserdampf daher rasch condensirt wird und nur spärlich in das Herz der Continente eindringen kann. Einen Beleg dazu giebt die mittlere Dampfspannung der folgenden Orte:

	Mittlere Dampfspannung in Millimetern.		
	Im Jahre	Im Januar	Im Juli
London . .	8,6	5,5	12,2
Utrecht . .	7,6	4,8	10,2
Halle . . .	7,5	4,5	11,6
Berlin . . .	7,3	4,3	11,1
Warschau .	6,9	3,4	11,7
Petersburg .	5,7	2,7	10,5
Kasan . . .	5,0	1,5	9,8
Barnaul . .	4,8	1,4	11,3
Nertschinsk .	4,0	0,4	11,3

(341) Ein ebenfalls wesentlicher Bestandtheil in der Luft ist das Ammoniak, welches durch die Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe erzeugt wird. Die relative Menge desselben ist sehr gering und wie es scheint, sehr wechselnd, was daher rührt, dass es nicht als freies Ammoniak, sondern mit dem in der Atmosphäre enthaltenen Kohlenoxyd und mit anderen Säuren verbunden vorkommt, und diese Salze vom Regen aufgenommen oder vom Boden absorbirt werden.

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 15, 129.

Das Ammoniak ist ein sehr wichtiger Bestandtheil der Atmosphäre, da es, wie die Versuche von Lawes und Gilbert, sowie die von Schlösing und A. Meyer gezeigt haben, die Quelle des in den Pflanzen enthaltenen Stickstoffes ist.

Dass auch Ozon fast immer in der Luft vorkommt, namentlich in der Seeluft, ist aus dem früher Gesagten (§. 132, S. 249) von selbst verständlich; seine Menge ist natürlich immer nur klein, da es ein so energisches Oxydationsmittel ist. Seine Gegenwart erklärt das Vorhandensein von Wasserstoffdioxyd und Ammoniumnitrat und Nitrit, welche man im Schnee und Regen nachgewiesen hat; denn wie Carius gezeigt hat[1]), enthalten die Nebel, welche beim Zusammentreffen von Ammoniak und Ozon entstehen, diese Verbindungen, deren Bildung folgende Gleichung erklärt:

$$2\,NH_3 + 4\,O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4\,O_2.$$

Ein Theil des so gebildeten Ammoniumnitrits wird dann, entweder durch Ozon oder Wasserstoffdioxyd, zu Nitrat oxydirt.

Gewitterregen enthalten mehr Nitrat und Nitrit als gewöhnlicher Regen, woraus hervorgeht, dass die elektrische Entladung ebenfalls zu ihrer Bildung beiträgt.

Nach den Beobachtungen ven Goppelsröder enthält das Regenwasser in Basel in einer Million die folgenden Mengen von Ammoniumnitrat[2]):

	Minimum	Maximum
1871 Januar .	4,6	7,8
Februar	3,2	6,5
März .	3,8	18,2
April .	3,2	6,8
Mai . .	3,2	14,8
Juni . .	3,2	9,1.

Nach den Untersuchungen von Angus Smith[3]) enthalten 1000 Gewichtstheile Luft folgende Ammoniakmengen:

Innelan	0,04
London	0,05
Glasgow	0,06
Manchester	0,10
In der Nähe eines Misthaufens	0,26.

Bechi[4]), welcher eine Reihe von Untersuchungen über die jährliche Regenmenge und ihren Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure in Florenz und in der Forststation Vallambrosa in den Apenninen, 957 m über dem Meere anstellte, fand für je 1 ha Oberfläche:

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1481. — [2]) Journ. pr. Chem. [2] 4, 139, 383. — [3]) On air and rain. — [4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1203.

	Florenz			Vallambrosa
	1870	1871	1872	
Regenmenge . . cm	9284	10789	12909	20278
Ammoniak . . g	13236	10572	12917	10433
Salpetersäure . g	15728	9153	13057	11726.

Die Atmosphäre enthält natürlich auch die bei Fäulniss und Verwesung auftretenden Gase, welche sich aber nicht darin anhäufen, sondern ziemlich rasch oxydirt werden. Die Staubtheilchen, welche in der Luft herumfliegen, sind theils organischer, theils anorganischer Natur. Bechi fand, dass 100 l Regenwasser, welche November 1870 in einem Garten in Florenz fielen, 4,123 g feste Bestandtheile enthielten, wovon die Hälfte aus organischen Körpern und Ammoniaksalzen bestand, und ein Viertel aus Gyps und Kochsalz.

(342) Unter den organischen Stäubchen sind stets Keime der niederen Pflanzen und Thiere enthalten, wie dies die classischen Untersuchungen Pasteur's[1]) nachgewiesen haben. Dieselben sind die Erreger der Gährung und Fäulniss; in Luft, welche durch Filtration durch Asbest oder Baumwolle oder durch Glühen davon befreit ist, lassen sich sonst sehr leicht in Fäulniss übergehende Substanzen, wie Urin, Milch, Fleischbrühe, Jahre lang ohne wesentliche Veränderung aufbewahren. Solche filtrirte Luft nennt Tyndall optisch rein, da, wenn man einen Lichtstrahl durch dieselbe fallen lässt, man keine Sonnenstäubchen mehr wahrnehmen kann.

Angus Smith hat ebenfalls den organischen in der Luft enthaltenen Stickstoff, welcher wohl zum grössten Theil in solchen Keimsporen enthalten ist, als Ammoniak bestimmt und erhielt folgendes Ergebniss:

1 Kilogramm Luft enthält organischen Stickstoff als Ammoniak berechnet in Gramm

Innellan	0,11
London	0,12
Glasgow	0,24
Manchester	0,20
In der Nähe eines Misthaufens	0,31.

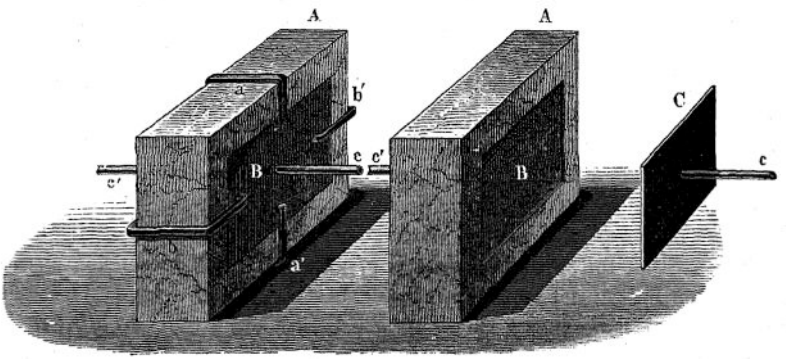
Die flüchtigen organischen Zersetzungsproducte, welche immer in der Luft enthalten sind, scheinen namentlich in Sumpfgegenden reichlicher vorzukommen und die Ursache zu sein, dass solche Orte so ungesund sind. Der unangenehme Geruch, welchen man wahrnimmt, wenn man aus frischer Luft in Räumlichkeiten kommt, wo viele Menschen versammelt sind, rührt ebenfalls von solchen Stoffen her, und das dumpfe Gefühl, das Einem überkommt, wenn er sich längere Zeit darin aufhält, kommt nicht daher, dass die Luft weniger Sauer-

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 64, 5.

stoff und mehr Kohlendioxyd enthält, sondern ist unzweifelhaft durch die in Zersetzung begriffenen organischen Körper bedingt. Es ist daher von der grössten Wichtigkeit für die Gesundheit, in unseren Wohnungen für einen stetigen Luftwechsel zu sorgen. Glücklicher Weise findet auch bei verschlossenen Fenstern und Thüren fortwährend ein solcher Wechsel statt, nicht allein, wie angenommen wird, durch Ritzen der Thüren und Fenster, sondern hauptsächlich durch das Mauerwerk. Instinctmässig hat der Mensch zum Bauen seiner Wohnungen sich immer poröse Materialien ausgesucht, welche die Diffusion von Gasen gestatten. Die Schädlichkeit feuchter Wohnungen scheint, zum Theil wenigstens, davon herzurühren, dass die Poren des Mauerwerkes durch Wasser geschlossen sind und so keine genügende Diffusion stattfinden kann.

(343) Die Diffusion der Luft durch Bausteine lässt sich durch folgenden, von Pettenkofer ersonnenen Apparat zeigen, Fig. 188.

Fig. 188.



A ist ein Quadratsandstein oder eine aus Backsteinen aufgeführte Mauer von 82 cm Länge, 40 cm Höhe und 13 cm Dicke, in deren beiden Längsseiten eine Füllung *B* eingemeisselt ist, in welche die Eisenplatte *C* passt. Die letztere ist durchbohrt und in der Bohrung die Röhre *c* eingepasst. Die Platte wird durch die Klammern *a*, *a'* und *b*, *b'* festgehalten. Der ganze Stein wird dann mit Asphaltfirniss luftdicht überzogen. Verbindet man nun die Röhren *c* und *c'* mit Gummischläuchen, lässt den einen in ein Glas mit Wasser tauchen und bläst durch den andern Luft ein, so entweicht dieselbe in Blasen durch das Wasser.

Wenn man Luft durch die eine Röhre heftig einbläst, erlischt eine vor die andere Röhre gehaltene, brennende Kerze, und bringt man die eine Röhre mit der Gasleitung in Verbindung, so kann man schon nach kurzer Zeit das aus der anderen Röhre strömende Gas anzünden.

Um zu zeigen, dass feuchte Steine keine Luft durchlassen, benutzt man eine ähnlich hergerichtete Sandsteinplatte, welche ungefähr 25 mm dick ist und eine Oberfläche von etwa 16 qcm hat. Durch dieselbe kann man ebenfalls Luft durch Wasser blasen; saugt man aber dann das Wasser in die Platte ein und bläst wieder, so ist es äusserst schwierig, eine Luftblase aufzutreiben.

Phosphor.

P = 30,96. Volumgewicht des Dampfes = 61,92.

(344) In der Geschichte der Entdeckung dieses Elementes herrscht einige Ungewissheit, insofern, als mehrere Chemiker dieselbe für sich in Anspruch nahmen; indessen ist es ziemlich sicher, dass der Phosphor zuerst von dem Alchemisten Brand in Hamburg erhalten wurde, als er nach den Vorschriften Anderer aus Urin einen Liquor darstellen wollte, welcher Silber zu Gold zeitigen sollte. Das Geheimniss soll er dann an Krafft verkauft haben, von dem es sein Freund Kunkel erfuhr, wie Einige angeben, während Kunkel, welcher 1678 eine „öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtenden Wunderpilulen" veröffentlichte, angiebt, er habe nur gewusst, dass dieser Körper aus Urin dargestellt würde und versucht, ihn selbst zu entdecken, was ihm auch gelungen sei.

Der Phosphor galt damals als einer der kostbarsten und merkwürdigsten Körper; Krafft zeigte ihn 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg und im nächsten Jahre Karl II. von England. So wurde Boyle mit der neuen Substanz bekannt, ohne, wie er behauptet, von Krafft mehr zu erfahren, als dass zu seiner Darstellung etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Er habe darauf hin die Darstellung des Harnphosphors selbst gesucht und gefunden[1]). Boyle bereitete den Phosphor wie Brand und Kunkel durch Destillation eines Gemisches von abgedampftem Harn und Sand. Dieser Process gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab eine schlechte Ausbeute, so dass noch 1730 eine Unze mit $10^1/_2$ bis 16 Ducaten bezahlt wurde.

Die Entdeckung, dass die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, soll Gahn 1769 gemacht haben; veröffentlicht wurde diese Thatsache zuerst von Scheele 1771 und von nun an wurde der Phosphor aus Knochenasche dargestellt.

Der Name Phosphor (φωσφόρος, Lichtträger) wurde früher allen Körpern gegeben, welche, ohne angezündet zu werden, im Dunkeln

---

[1]) Phil. Trans. 1693. A paper of the Hon. Robert Boyle, deposited with the Secreataries of the Royal Society on Oct. 14., 1680 and opened since his death.

leuchten, und das erste chemische Präparat, an dem diese Eigenschaft beobachtet wurde, ist der Bologneser Leuchtstein (siehe Baryumsulfid). Um den Phosphor von diesen Körpern zu unterscheiden, gab man ihm ein Beiwort, wie Phosphorus mirabilis oder igneus. Im 18. Jahrhundert wurde er gewöhnlich Brand's, Kunkel's oder Boyle's Phosphor genannt, oder auch englischer, da die Fabrikation in London von dem Deutschen Hankwitz betrieben wurde, welcher die Darstellung von Boyle gelernt hatte.

Vor Lavoisier wurde natürlich der Phosphor als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phlogiston angesehen, und es waren gerade Versuche über das Verbrennen des Phosphors, an welchen Lavoisier seine neue Theorie erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, dass die bei Verbrennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt als dieser, und dass diese Gewichtszunahme nur von Luftabsorption herrühren könne, und noch vollständiger bewies er dies 1774[1]). In einer grösseren, der Akademie 1777 und 1780 vorgelegten Arbeit betrachtet er die Phosphorsäure als ein Oxyd des Phosphors und untersuchte ihre Salze.

(345) Der Phosphor, als ein so leicht oxydirbarer Körper, kommt natürlich nicht im freien Zustande in der Natur vor und tritt fast immer als Calciumphosphat auf. Die wichtigsten Phosphormineralien sind: Estramadurit oder Phosphorit, $Ca_3(PO_4)_2$, Apatit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$, Wavellit, $2\,Al_2(PO_4)_2 + Al_2(OH)_6 + 9\,H_2O$, Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2 + 8\,H_2O$. Calciumphosphat bildet auch den Hauptbestandtheil der Coprolithen und in kleinen Mengen ist es in allen primitiven und vulcanischen Felsen enthalten, durch deren Verwitterung der fruchtbare Boden entsteht.

Die Beobachtung von Gahn, dass Phosphor einen wesentlichen Bestandtheil der Knochen bildet, hätte darauf führen sollen, dass dieses Element eine sehr allgemeine Verbreitung habe; aber erst in der neuesten Zeit ist der Nachweis gelungen, dass nicht nur fast alle auf der Erdoberfläche sich befindenden Körper Phosphor enthalten, sondern dass er auch im Meerwasser, in allen Flüssen und den meisten Quellen enthalten ist. Auf einem Boden, der keinen Phosphor enthält, kann keine Pflanze gedeihen, da er einen wesentlichen Bestandtheil derselben bildet und namentlich zur Entwickelung der Samen unentbehrlich ist. Von den Pflanzen gelangt er in den thierischen Körper, wo er sich hauptsächlich in den Knochen anhäuft, deren Asche fast ganz aus Calciumphosphat besteht. Ferner bildet er einen Bestandtheil der Hirn- und Nervensubstanz und ist auch im Fleisch, in Eiern u. s. w. enthalten. Durch den Stoffwechsel geht er in den Urin und die Excremente über, welche immer phosphorsaure Salze enthalten; im Urin

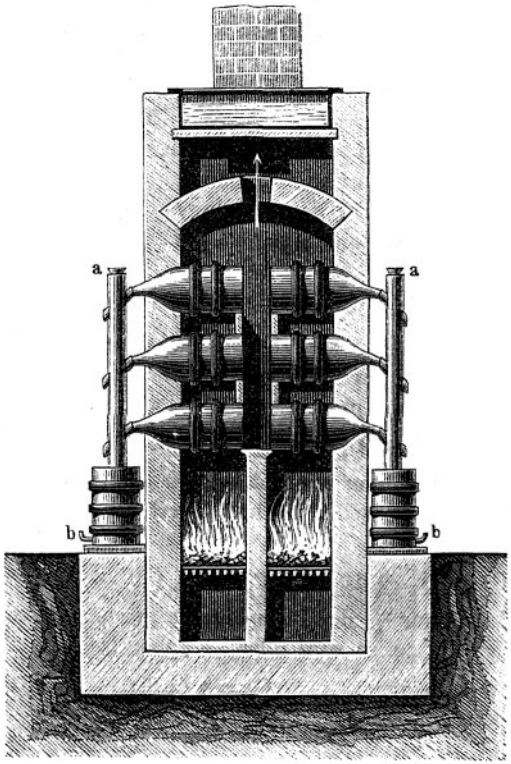
[1]) Opuscules physiques et chemiques.

tritt er hauptsächlich als Ammoniumnatriumphosphat, $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$ (Sal microcosmicum), auf.

Phosphor ist auch in den Meteoriten nachgewiesen worden und scheint demnach eine weite kosmische Verbreitung zu haben.

(346) Die Darstellung des Phosphors aus Knochen wurde zuerst von Scheele 1775 gelehrt; er erwärmte Knochenasche während mehrerer Tage mit verdünnter Salpetersäure, fällte dann mit Schwefel-

Fig. 189.



säure, verdampfte die vom Gyps abgegossene Flüssigkeit zur Syrupsdicke und destillirte den Rückstand mit Holzkohle [1]).

Dieses Verfahren wurde dann von Nicolas und Pelletier [2]) vereinfacht, indem sie die Knochenasche direct mit Schwefelsäure zersetzten; aber die Ausbeute war nur gering, bis Fourcroy und Vauquelin [3]) genau feststellten, wieviel Schwefelsäure zur vollständigen Zersetzung einer gegebenen Menge von Calciumphosphat er-

[1]) Gazette Salutaire de Bouillon 1775. — [2]) Journ. Phys. 11 u. 28. — [3]) Journ. Pharm. 1, Nr. 9.

forderlich ist und so den Weg zur vortheilhaftesten Darstellung des Phosphors andeuteten.

Um das in den Knochen enthaltene Calciumphosphat zu gewinnen, verbrannte man früher die Knochen in Oefen. Jetzt aber sucht man sich auch die organischen Theile der Knochen nutzbar zu machen, was auf verschiedene Weise geschehen kann.

Beabsichtigt man aus den Knochen zugleich Leim darzustellen, so behandelt man sie entweder mit überhitztem Wasserdampf, wobei sich Leim auflöst und die unorganischen Stoffe zurückbleiben; oder man zieht das Calciumphosphat mit Salzsäure aus, wobei die Knorpel ungelöst bleibt. Aus der Lösung fällt, auf Zusatz von Kalkmilch, Calciumphosphat wieder aus. Dasselbe Salz erhält man aus der Knochenkohle, welche in den Zuckerraffinerien zur Entfärbung des Rohzuckers in grossen Mengen gebraucht wird, und die, wenn sie dazu untauglich geworden ist, zu Asche verbrannt wird.

Die Knochenasche oder das gefällte Phosphat wird zunächst mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass sich ein saures Phosphat bildet:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

Die vom gebildeten Gyps abgegossene Lösung wird eingedampft und der Rückstand bis zur Rothgluth erhitzt, wobei, unter Abgabe von Wasser, Calciummetaphosphat entsteht:

$$CaH_4(PO_4)_2 = 2\,H_2O + Ca(PO_3)_2.$$

Dieses Salz wird dann mit Kohle innig gemischt, in Thonretorten, Fig. 189 (a. v. S.), zur hellen Rothgluth erhitzt, wobei folgende Zersetzung vor sich geht:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO.$$

Es wird also nur $^2/_3$ des Phosphors so gewonnen; setzt man aber der Mischung Sand zu, so wird aller Phosphor frei:

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Das Gemisch von Phosphordampf und Kohlenoxyd entweicht durch Thonröhren (*a*), welche in Kübeln (*b*) unter Wasser tauchen, in denen der Phosphor sich verdichtet.

In England benutzt man zur Darstellung des Phosphors auch „Sombrerit", ein unreines Calciumphosphat, welches als Mineral auf der Insel Sombrero in den Antillen vorkommt.

Der Gesammtbedarf an Phosphor wird vorzugsweise von zwei Fabriken geliefert, Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham und Coignet & Sohn in Lyon[1]). Die Fabrikation des Phosphors ist gefährlich wegen seiner leichten Entzündlichkeit, und sie ist mühsam,

[1]) Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w. Vieweg & Sohn, 1875.

da eine Destillation 48 Stunden dauert und während dieser Zeit eine beständige Aufmerksamkeit erfordert. Der rohe Phosphor enthält immer übergerissene Kohlentheilchen und wird gereinigt, indem man ihn unter Wasser schmilzt und mit einer Real'schen Presse durch Leder presst. Er wird dann in Stangen geformt, was früher in der Weise geschah, dass man den unter Wasser geschmolzenen Phosphor in Glasröhren mit dem Munde aufsog.

Statt dieser gefährlichen Operation benutzt man jetzt einen von Seubert[1]) erfundenen Apparat, welcher aus einem Kupferkessel besteht, in welchem der Phosphor unter Wasser geschmolzen wird und von da in ein Glasrohr oder besser eine Kupferröhre läuft, die sich halb in heissem Wasser und halb in kaltem Wasser befindet. Der erstarrende Phosphor wird herausgezogen und mit einer Scheere in Stücke zerschnitten, und da neuer Phosphor fortwährend nachfliesst, so bleibt die Operation im Gange, bis aller Phosphor geformt ist.

Im Jahre 1864 bis 1865, wo ausser in England und Frankreich auch in Deutschland, Oesterreich und Italien Phosphorfabriken bestanden, wurden 265 000 kg Phosphor fabricirt, wozu über 3 000 000 kg Knochen verbraucht wurden. Diese Zahlen sind heuzutage viel zu niedrig, da schon im Jahre 1875 in Frankreich allein jährlich 360000 kg zur Darstellung von Zündhölzchen benutzt werden[2]) und nach E. Kopp wurden 1875 1 200 000 kg fabricirt.

Wie Schwefel und andere Elemente kommt der Phosphor auch in verschiedenen allotropen Zuständen vor.

(347) Der gewöhnliche, farblose oder octaëdrische Phosphor ist, wenn er frisch bereitet und im Dunkeln aufbewahrt wird, ein schwach gelblicher oder fast farbloser Körper, welcher, wenn er langsam erstarrt, vollkommen durchsichtig ist, beim raschen Erstarren aber trübe und fettglänzend wird. Bei einer niedrigen Temperatur ist er spröde, wird aber schon bei 15° so weich wie Wachs. Trotzdem aber hat er eine krystallinische Structur, was man leicht beobachtet, wenn man ihn einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure in Berührung lässt, welche ihn schwach angreift und die Oberfläche moirirt erscheinen lässt. Destillirt man ihn im Wasserstoffstrome und lässt den Dampf rasch erkalten, so verdichtet er sich zu einer weissen, schneeartigen Masse[3]). Nach v. Schrötter hat er bei 10° das specifische Gewicht 1,83 und schmilzt bei 44,3° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,764. Unter gewissen Umständen, namentlich, wenn man ihn unter einer alkalischen Flüssigkeit schmilzt oder seine Auflösung in Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten lässt, bleibt er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber, wenn er mit einem festen Körper berührt wird, wobei die Temperatur auf den

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 49, 346. — [2]) Ber. über die Entwickelung u. s. w. — [3]) Remsen und Keiser, Jahresb. Chem. 1883, S. 312.

Schmelzpunkt steigt. Weder der feste noch der geschmolzene Phosphor leitet die Elektricität (Faraday).

Erhitzt man Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre, so kommt er bei 290° ins Kochen und bildet einen farblosen Dampf, welcher bei 515° das specifische Gewicht 4,58 (Mitscherlich) und bei 1040° 4,50 hat. Hieraus berechnet sich sein Moleculargewicht zu 123,84 und sein Molecül besteht daher aus vier Atomen. Wie die obigen Versuchsergebnisse zeigen, bleibt die Dampfdichte des Phosphors zwischen den Temperaturen 500° bis 1040° unverändert; theilweise Dissociation findet erst in der Gelbgluth statt.

Um die Flüchtigkeit des Phosphors in der Vorlesung zu zeigen, bringt man einige trockene Stückchen in eine kleine mit Kohlendioxyd gefüllte Retorte, die mit einer Wasser enthaltenden tubulirten Vorlage luftdicht verbunden ist; durch den Tubulus der letzten geht eine etwa 800 mm lange Barometerröhre, welche das Eintreten von Luft verhindert. Wenn nun die Retorte erhitzt wird, so kommt der Phosphor ins Sieden und der farblose Dampf verdichtet sich in der Vorlage zu gelblichen Tropfen.

Phosphor verflüchtigt sich auch schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur; bringt man ein Stückchen in die Barometerleere, so sublimirt es allmälig an die Seiten der Röhre in kleinen, glänzenden Krystallen. Grössere Krystalle erhält man, wenn man Phosphor in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben bringt, ihn zuschmilzt und dann den Boden einige Tage mit einem Wasserbade auf 40° erhitzt, oder wenn man Phosphor in einer luftleeren Röhre im Dunkeln aufbewahrt, wobei sich nach einiger Zeit die Seiten der Röhre mit farblosen, diamantglänzenden und durchsichtigen Krystallen bekleiden (Hermann und Maskelyne).

(348) Phosphor, welcher in Wasser kaum löslich ist, wird seiner leichten Entzündlichkeit wegen immer unter Wasser aufbewahrt. In Gegenwart von Luft dem Lichte ausgesetzt, überzieht er sich mit einer weissen Kruste, welche sich nach und nach ablöst, während der Phosphor sich dunkler färbt. Die Kruste ist nichts als gewöhnlicher Phosphor, der sich, begünstigt durch die Gegenwart des Wassers, von den vom Sauerstoff angefressenen Stangen abbröckelt. Schüttelt man geschmolzenen Phosphor mit Wasser zusammen, so erhält man ihn nach dem Erkalten in Pulverform.

In Aether ist Phosphor etwas löslich; leichter löst er sich in Benzol, Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen, am leichtesten jedoch in Schwefelchlorid, Phosphortrichlorid und in Schwefelkohlenstoff, von welchem ein Theil gegen 18 Theile aufnimmt. Beim Verdampfen dieser Lösungen scheidet sich der Phosphor in diamantglänzenden, regelmässigen Octaëdern oder Rhombendodekaëdern aus. Dieselben Krystalle erhält man auch nach Mitscherlich, wenn man mehr als zwei Theile Phosphor und einen Theil Schwefel unter Wasser

zusammenschmilzt und erkalten lässt. Hierbei entsteht eine flüssige Verbindung von Phosphor und Schwefel, welche den überschüssigen Phosphor auflöst, der sich nach dem Erkalten in Krystallen abscheidet. An den durch Sublimation im luftleeren Raume entstandenen Krystallen hat man die Flächen aller holoëdrischen Formen des regulären Systems, mit Ausnahme der des Achtundvierzigflächners, beobachtet.

Der Phosphor leuchtet an feuchter Luft und stösst dabei nach Knoblauch riechende Dämpfe aus, welche eingeathmet sehr giftig wirken und Phosphornekrose erzeugen, welche mit der Auflockerung der Kieferknochen anfängt und mit der gänzlichen Zerstörung derselben endigt; namentlich schlecht genährte oder scrophulöse Personen erliegen dieser Krankheit schnell. In den Magen gebracht, wirkt der Phosphor ebenfalls als heftiges, scharfes Gift, das schon in einigen Stunden tödtlich wirken kann. In kleineren Dosen gegeben, ruft der Phosphor eine Reihe eigenthümlicher Vergiftungserscheinungen hervor, welche Tage und selbst Wochen lang anhalten können. Gewöhnlich erfolgt der Tod erst einige Tage nach der Vergiftung, welche sich durch Magenschmerzen, Erbrechen nach Knoblauch riechender Massen oder Diarrhoe kundgiebt; der Patient wird bald sehr schwach, Fieberzustände treten ein und die Haut nimmt eine gelbliche Farbe an. Auch innerliche Blutungen können eintreten. Dem Tode gehen gewöhnlich Krämpfe und Koma voraus.

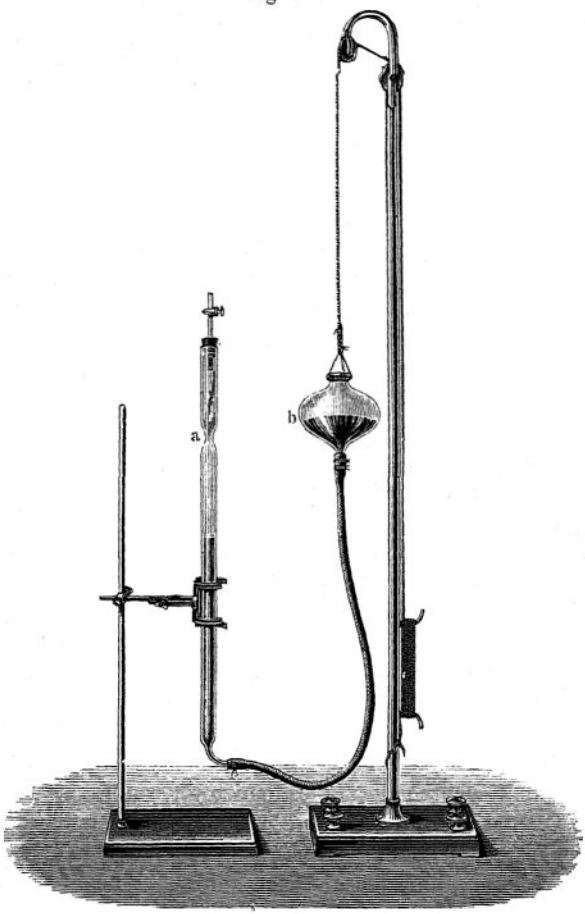
Vergiftungsversuche mit Thieren haben gezeigt, dass der Phosphor den Stoffwechsel stark beeinflusst. Die Schleimhaut des Magens und der Eingeweide zeigt kleine Blutungen und Geschwüre und fast immer findet eine fettige Degeneration der Leber, der Nieren und des Herzens statt. Aehnliche Erscheinungen rufen die dem Phosphor nahe stehenden Elemente: Arsen, Antimon und Vanadin, hervor; die Wirkung derselben scheint darauf zu beruhen, dass diese Gifte die in diesen Organen vor sich gehenden Oxydationserscheinungen verlangsamen oder hemmen. Beim Menschen kann eine Dose von 0,1 g Phosphor schon tödtlich wirken.

(349) Das Leuchten des Phosphors an der Luft beruht auf einer langsamen Oxydation unter Bildung von phosphoriger Säure. Hierbei wird soviel Wärme frei, dass grössere Stücke, die man an der Luft liegen lässt, zuletzt schmelzen und sich dann entzünden. Das Leuchten des Phosphors zeigt man am einfachsten, indem man einige Tropfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier giesst und die Lösung verdampfen lässt. Das Papier giebt dann im Dunklen ein helles phosphorescirendes Licht aus und fängt nach einiger Zeit Feuer.

Früher glaubte man, dass der Phosphor auch in Gasen, die keine chemische Wirkung auf ihn ausüben, leuchten könne, wie in Wasserstoff oder Stickstoff; dies ist jedoch nicht richtig; das Leuchten tritt nur dann ein, wenn diese Gase Spuren von Sauerstoff enthalten. Hiernach sollte man erwarten, dass Phosphor in reinem Sauerstoff stärker

leuchte, als in Luft; aber merkwürdiger Weise ist dies nicht der Fall. Bei einer Temperatur unter 20° wird Phosphor in reinem Sauerstoff nicht leuchtend und kann darin selbst Monate lang aufbewahrt werden, ohne im geringsten oxydirt zu werden[1]); verdünnt man aber das Gas, entweder durch Auspumpen oder durch Zumischung eines indifferenten

Fig. 190.



Gases, so tritt die Phosphorescenz sofort ein (Graham). Am schönsten kann man die Erscheinung zeigen, wenn man ein Stück Phosphor in den oberen Theil *a* einer theilweise mit Quecksilber und theilweise mit Sauerstoff gefüllten Röhre, Fig. 190, bringt, die unten durch einen Gummischlauch mit dem Gefäss *b* verbunden ist. Durch Heben und Senken des letzteren lässt sich der Druck beliebig erhöhen oder

[1]) W. Müller, Deutsch. chem. Ges. Ber. 3, 84.

vermindern. Regulirt man den Druck so, dass er $^1/_5$ einer Atmosphäre beträgt, so erscheint der Phosphor im Dunklen hell leuchtend; vergrössert man nun den Druck, so wird er blässer, und wenn das Quecksilber in beiden Gefässen das gleiche Niveau hat, so wird er vollständig unsichtbar, fängt aber an wieder zu leuchten, sobald man den Druck vermindert.

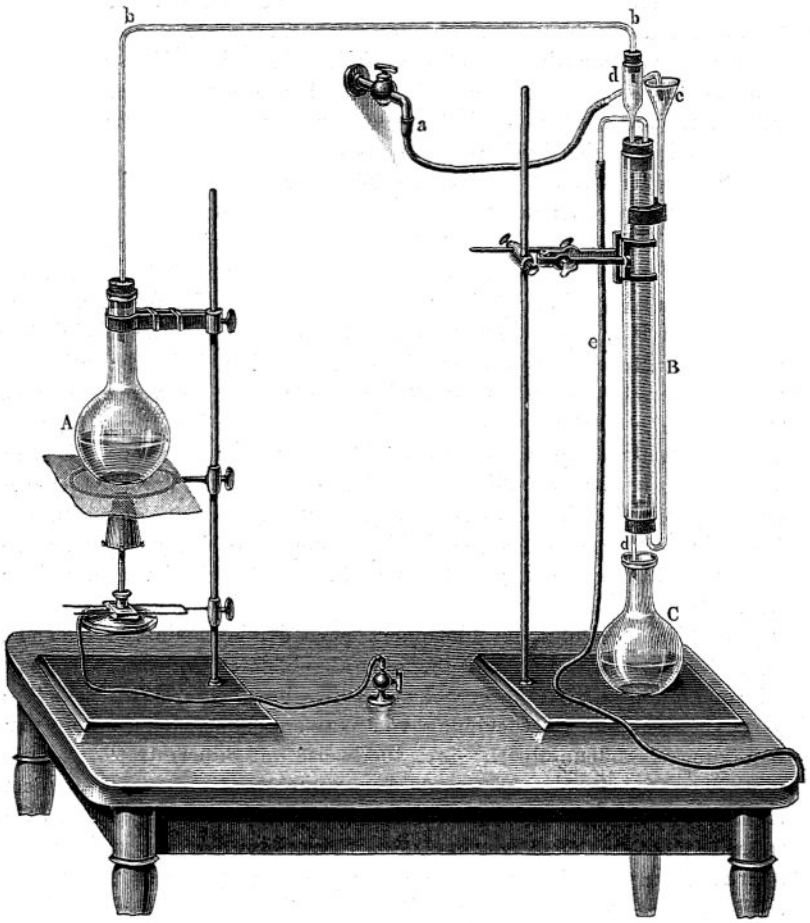
Das Leuchten des Phosphors wird auch aufgehoben, wenn gewisse Gase, wie Schwefelwasserstoff oder Dämpfe, wie die von Alkohol, Aether oder Terpentinöl, anwesend sind. Die weissen Dämpfe, welche der leuchtende Phosphor liefert, bestehen aus seinen Oxyden; Schönbein nimmt ausserdem noch die Gegenwart von Ammoniumnitrit an. Nebenbei bildet sich immer eine gewisse Menge von Ozon.

(350) Das Wasser, in welchem Phosphor aufbewahrt wird, leuchtet auch im Dunklen, da der Phosphor darin etwas, wenn auch nur wenig, löslich ist. Wenn Phosphor mit Wasser gekocht wird, so verflüchtigt er sich mit dem Wasserdampf. Diese Eigenschaften benutzt man, um Phosphor in Vergiftungsfällen nachzuweisen. Der dazu dienende Apparat ist in Fig. 191 (a. f. S.) dargestellt. Man bringt den mit Wasser verdünnten Mageninhalt in den Kolben *A*, welcher durch die Röhre *bb* mit der von kaltem Wasser umspülten Kühlröhre *cc* verbunden ist, welche in die Vorlage *C* mündet. Wenn nun der Inhalt des Kolbens zum Kochen erhitzt wird, so verflüchtigt sich der Phosphor mit dem Wasserdampf, und man sieht dann im Dunklen, wo der Dampf verdichtet wird, deutliches Leuchten, gewöhnlich in Form eines Ringes. Wenn die vorhandene Menge des Phosphors nicht zu gering war, so findet man am Ende der Destillation in *C* Kügelchen von Phosphor (Mitscherlich).

Zur Nachweisung des Phosphors nach der Methode von Dusart benutzt man den in Fig. 192 (S. 533) abgebildeten Apparat. Der mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickte Kipp'sche Apparat *W* dient zur Entwickelung von Wasserstoffgas, welches man zur Reinigung desselben durch eine, theilweise mit Silbernitratlösung gefüllte Waschflasche *F* passiren und dann in den das Untersuchungsobject enthaltenden Kolben *K* eintreten lässt. Um das aus dem Kolben austretende Gas von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff zu befreien, setzt man eine U-förmige Röhre *R* mit Bimssteinstücken, welche mit Kalilauge befeuchtet sind, auf und entzündet das aus der Platinröhre r_1 austretende Gas. Vor dem Kolben ist eine Zweigröhre *r*, mit Platinspitze, angeschmolzen, welche dazu dient, das Wasserstoffgas vor dem Eintritt in den Kolben auf seine Färbung zu prüfen. Enthält das Untersuchungsobject Phosphor, so verbrennt das aus Wasserstoff und Phosphorwasserstoff bestehende Gasgemenge mit smaragdgrüner Färbung. Schiebt man nun über die Flamme eine längere, enge Glasröhre, so dass die Flamme zusammengezogen wird, so erscheint dieselbe in ihrer ganzen Ausdehnung prachtvoll grün gefärbt.

(351) Wenn Phosphor etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so entzündet er sich und brennt mit hellleuchtender Flamme und Ausstossen dicker Wolken von Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Wenn man mit Phosphor arbeitet, muss man daher sehr vorsichtig sein, damit er sich nicht entzündet, da er auf der Haut sehr schmerzhafte, tief geätzte

Fig. 191.

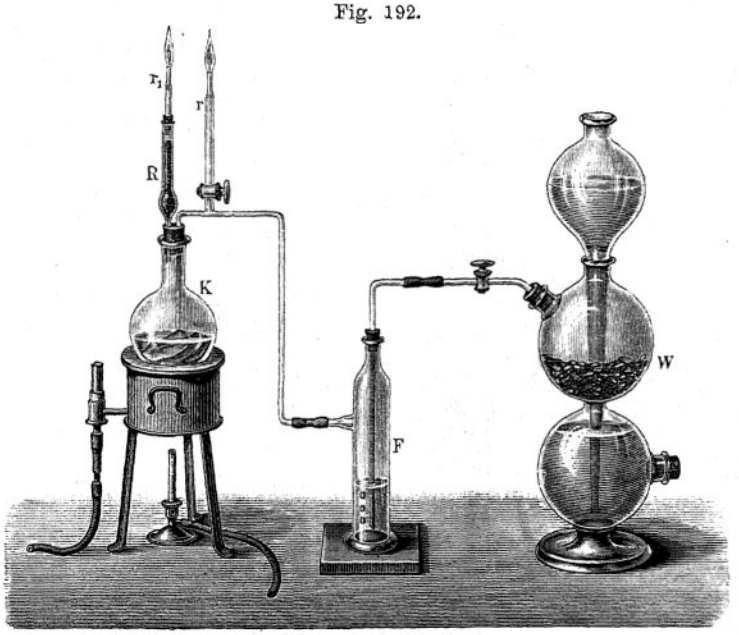


Wunden erzeugt, welche sehr schwer heilen. Man soll ihn daher nur unter Wasser zerschneiden, da er sich sonst durch die Reibung des Messers oder der Scheere entzünden kann. Ebenso muss man ihn sehr vorsichtig behandeln, wenn man den Phosphor zwischen Fliesspapier trocknen will.

Phosphor verbindet sich auch direct mit den Elementen der Chlor- und Schwefelgruppe, aber nicht direct mit Wasserstoff. Erhitzt man

ihn aber mit Wasserdampf auf 250°, so wird das Wasser zersetzt, und es entstehen Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Phosphor verbindet sich mit den meisten Metallen bei hoher Temperatur, wirkt wegen seiner leichten Oxydirbarkeit kräftig reducirend und schlägt gewisse Metalle, wie Gold, Silber und Kupfer nieder, wenn man ihn in eine Lösung ihrer Salze bringt. Man kann daher die Gegenwart von freiem Phosphor auch dadurch nachweisen, dass man die zu untersuchende Substanz mit Wasser kocht und in den Dampf ein mit Silbernitratlösung benetztes Papier hält, welches, wenn Phosphor vorhanden ist, durch das sich ausscheidende fein vertheilte Silber geschwärzt wird,

Fig. 192.



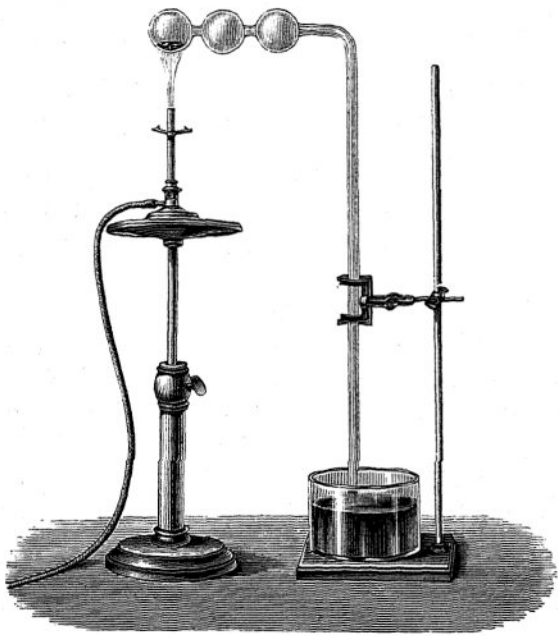
während mit Bleinitrat getränktes Papier unverändert bleibt, zum Beweise, dass kein Schwefelwasserstoff vorhanden ist, der natürlich das Silberpapier ebenfalls schwärzen würde.

(352) Rother Phosphor. Diese eigenthümliche Modification des Phosphors wurde von v. Schrötter erst 1845 entdeckt[1]), obwohl sie schon andere Chemiker vorher unter den Händen hatten, ohne jedoch ihre eigentliche Natur zu erkennen. Der rothe Phosphor entsteht durch die Einwirkung von Licht oder Wärme auf den gewöhnlichen Phosphor. Die Umwandlung erfolgt schon, doch nur langsam, bei 215°, am schnellsten geht sie zwischen 240° und 250° vor sich, während über 260° der rothe Phosphor wieder anfängt, in weissen, gewöhnlichen

[1]) Pogg. Ann. 81, 276.

überzugehen. Bei diesem Körper lässt sich also der Uebergang von einer Modification zur anderen so leicht zeigen, wie bei keinem anderen. Man bedarf hierzu nur einer mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre, die rechtwinkelig gebogen ist; der verticale offene Schenkel taucht in Quecksilber, und an dem horizontalen, geschlossenen sind drei Kugeln angeblasen, in deren letzte man ein Stück Phosphor bringt (*Fig. 193*). Man erwärmt, worauf der Phosphor sich entzündet und bald allen im Apparat enthaltenen Sauerstoff verzehrt; der übrig gebliebene Theil wird dann in die zweite Kugel getrieben und dort durch vorsichtiges Erhitzen in die rothe Modification umgewandelt, welche dann in die

Fig. 193.



dritte Kugel wieder als gewöhnlicher Phosphor überdestillirt werden kann (v. Schrötter).

Rother Phosphor entsteht auch, wenn man gewöhnlichen Phosphor in verschlossenen Gefässen etwa 10^0 über seinen Siedepunkt erhitzt. Die Umwandlung findet dann in wenigen Minuten statt.

Auch durch gewisse chemische Einwirkungen kann die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen bewerkstelligt werden. E. Kopp fand schon 1844, dass bei der Einwirkung von Jod auf Phosphor ein rother Körper sich bildet, der beim Erhitzen wieder gewöhnlichen Phosphor liefert[1]) und B. C. Brodie zeigte, dass eine Spur

[1]) Compt. rend. **18**, 871.

Jod zu dieser Umwandlung genügend ist, wenn man die Substanzen auf 200° erhitzt, wobei eine heftige Reaction stattfindet[1]).

Der rothe Phosphor erscheint in compacten Stücken als ein rothbrauner, auf den Bruchflächen fast eisenschwarzer Körper mit unvollkommenem Metallglanze, dem gewisser Eisenglasköpfe sehr ähnlich. Er ist spröde, leicht brechbar, hat einen muscheligen Bruch, das specifische Gewicht 2,106 und eine Härte, die zwischen der des Kalkspathes und Flussspathes liegt. Die Farbe seines Pulvers gleicht vollkommen der des geglühten Eisenoxydes. Er ist geschmacklos und geruchlos, unlöslich in allen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors und nicht giftig, wenn er vollkommen frei von dem letzteren ist. Selbst in bedeutender Menge in den Magen gebracht, wird er unverändert mit den Excrementen abgeschieden und widersteht also dem mächtigen Oxydationsprocesse des thierischen Körpers. Man kann ihn Jahre lang an freier Luft liegen lassen, ohne dass er eine Veränderung erleidet; durch Reiben wird er nicht zur Entzündung gebracht und beim Erhitzen fängt er erst Feuer bei 240°. Während der weisse Phosphor sich in Chlor von selbst entzündet, verbindet sich der rothe erst beim Erhitzen mit demselben, und ähnliche Unterschiede zeigen die beiden Modificationen anderen chemischen Reagentien gegenüber. Ein fernerer Unterschied ist, dass er, wenn auch nur schwach, die Elektricität leitet.

Der rothe, sogenannte amorphe Phosphor ist neuerdings von Retgers[2]) eingehend untersucht worden, welcher fand, dass diese Modification nicht amorph, sondern krystallinisch (wahrscheinlich hexagonal) ist.

(353) Die Fabrikation des rothen Phosphors ist sehr einfach; der weisse Phosphor wird in eisernen Kesseln auf 240° erhitzt, welche mit einem Deckel verschlossen sind, durch den ein langes, enges, an beiden Enden offenes Rohr geht, so dass die Luft nur wenig Zutritt hat. Hierdurch wird die Gefahr jeder Explosion vermieden, und es verbrennt nur wenig Phosphor, da der Luftwechsel nur sehr langsam vor sich gehen kann, sobald der Phosphor allen im Kessel enthaltenen Sauerstoff verzehrt hat. Der so bereitete rothe Phosphor wird unter Wasser zerrieben und durch Kochen mit Natronlauge von gewöhnlichem Phosphor möglichst befreit, gewaschen und getrocknet.

Der in compacten Stücken im Handel vorkommende, amorphe Phosphor enthält noch immer etwas gewöhnlichen Phosphor eingeschlossen, und entzündet sich daher häufig beim Zerreiben oder Zerbrechen der Stücke, weshalb man ihn unter Wasser versendet, während der gereinigte, pulverförmige in Blechbüchsen aufbewahrt wird.

Aller im Handel vorkommende amorphe Phosphor ist nie ganz frei von gewöhnlichem, welcher sich an der Luft oxydirt, wodurch

[1]) Chem. Soc. Journ. 5, 289. — [2]) Zeitsch. für anorg. Chem. 3, 399.

die Masse eine saure Reaction annimmt und feucht wird, indem sich phosphorige Säure oder Phosphorsäure bildet. Ausserdem enthält er immer etwas Graphit, welcher aus den Eisenkesseln stammt.

(354) Metallischer oder rhomboëdrischer Phosphor. Wenn man Phosphor in zugeschmolzenen Röhren mit Blei 40 Stunden lang auf mässige Rothgluth erhitzt, so findet man nach dem Erkalten der Masse den Phosphor in Krystallen abgeschieden, und die ganze Masse ist von solchen durchsetzt. Die Bildung vom krystallisirten Phosphor ist darauf zurückzuführen, dass Blei bei hoher Temperatur den Phosphor auflöst und denselben beim Erkalten krystallisirt ausscheidet[1]). Um die Krystalle zu reinigen, löst man das anhängende Blei in verdünnter Salpetersäure auf und kocht dann den Rückstand mit starker Salzsäure.

Der metallische Phosphor bildet stark glänzende, dunkle Krystallblätter, welche in dünnen Schichten roth erscheinen oder mikroskopische Rhomboëder, die bei 15,5° das specifische Gewicht 2,34 haben. Dieselbe Modification entsteht auch, wenn man amorphen Phosphor unter Druck auf 580° erhitzt (Troost und Hautefeuille). Er scheint die Elektricität besser zu leiten als der amorphe und verwandelt sich erst beim Erhitzen auf 358° in gewöhnlichen Phosphor.

Nach Thénard existirt noch eine vierte Modification des Phosphors, welcher eine schwarze Farbe hat und entsteht, wenn man geschmolzenen Phosphor rasch abkühlt. Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass der schwarze Phosphor nur dann entsteht, wenn andere Körper, namentlich Quecksilber oder sonstige Metalle, vorhanden sind, die sich mit dem Phosphor zu einem schwarzen Phosphid vereinigen. *Retgers (loc. cit.) hält den schwarzen Phosphor als durch Phosphorarsen verunreinigten gewöhnlichen Phosphor.*

Nach Vernon[2]) erhält man eine neue Modification des Phosphors, wenn man denselben schmilzt und langsam erkalten lässt, so dass vor dem Erstarren Unterkühlung eintritt. Wiederholt man diese Manipulation mehrere Male, so entsteht eine Modification, welche das specifische Gewicht 1,8277 und keinen constanten Siedepunkt besitzt. Diese Modification ist in Benzol löslich und scheidet sich hieraus nicht in octaëdrischen Krystallen, sondern in rhombischen Prismen aus.

Das Spectrum der phosphorhaltigen Wasserstoffflamme zeigt zwei helle, grüne Linien, von denen eine mit einer Linie des Baryums fast zusammenfällt[3]). Zwischen beiden erscheint noch eine andere schwache grüne Linie, und ausserdem ist noch eine schwache blaue Linie vorhanden.

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. **126**, 193. — [2]) Phil. Mag. 1891, S. 365. — [3]) Christofle und Beilstein, Compt. rend. **56**, 399. Ann. Chim. Phys. [4] **3**, 280.

Das Atomgewicht des Phosphors wurde zuerst von Schrötter durch Verbrennen von amorphem Phosphor genau bestimmt. Er stellte zehn Versuche an, die gut stimmende Resultate gaben und erhielt aus 12,8307 g Phosphor, 29,3731 Phosphorpentoxyd, P_2O_5, woraus sich das Atomgewicht 30,95 berechnet. Dumas fand dann in fünf Versuchen, dass 11,454 g Phosphortrichlorid 26,978 Silber entsprechen, was zu dem Atomgewicht 30,97 führt.

(355) Der Phosphor wird im Laboratorium häufig benutzt; grössere Verwendung aber hat er in der Darstellung von Methyl- und Aethyljodid, welche zur Bereitung gewisser Anilinfarben dienen; seine Hauptanwendung jedoch findet er in der Fabrikation von Zündhölzchen und anderer Zündwaaren, für deren Erzeugung in Europa jährlich über 1 000 000 kg Phosphor verbraucht werden.

Die Verwendung des Phosphors für Zündhölzchen, an die wir uns jetzt so gewöhnt haben, dass wir es kaum begreifen können, wie Menschen ohne dieselben leben konnten, ist verhältnissmässig neu. Das älteste Verfahren, Feuer zu machen, das jetzt noch bei wilden Völkern im Gebrauch ist, besteht bekanntlich darin, ein zugespitztes Stück harten Holzes gegen weiches Holz zu drücken und es zwischen den Händen in eine rasch drehende Bewegung zu setzen, bis das weiche Holz ins Glühen kommt. Damit wird dann trockenes Laub oder Gras oder getrocknetes Pflanzenmark durch Anblasen entzündet. Später wurde gefunden, dass, wenn man Eisenkies gegen ein Stück hartes Eisen schlägt, Funken entstehen, mit welchen man ebenfalls die oben erwähnten Stoffe in Brand setzen kann. Der älteste Zunder, der im Gebrauch war, ist der Stengel des Riesenfenchels, welcher schon in der Sage von Prometheus erwähnt und noch jetzt in Sicilien angewandt wird. Statt des Eisenkieses wurde dann der Feuerstein benutzt, das Eisen durch ein abgekantetes Stahlstück ersetzt, und als Zunder bediente man sich entweder verkohlter Leinwandlappen oder Hobelspäne, mit denen man, wenn sie glühten, ein Schwefelholz entzündete. Bis 1829 war dieses Verfahren im Gebrauch; um diese Zeit erfand Döbereiner seine bekannte Zündmaschine (§. 123), welche bald allgemein in Gebrauch kam, und die ersten Zündhölzchen wurden ebenfalls damals im Grossen dargestellt. Dieselben waren an einem Ende mit Schwefel getränkt, der zum Theil mit einer Mischung von Zucker und chlorsaurem Kalium überzogen war. Um sie zu entzünden, wurden sie in ein Fläschchen getaucht, welches mit rauchender Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthielt. Reibzündhölzchen datiren von 1832; ihre Zündmasse bestand aus zwei Theilen Schwefelantimon und einem Theil chlorsaurem Kalium, die mit Gummi und Wasser zu einem Teig angerieben wurden, in den man mit Schwefel überzogene Hölzchen eintauchte, welche dann getrocknet wurden. Um sie anzuzünden, musste man die Hölzchen durch zwei Lagen von Sandpapier, welche man mit

dem Daumen an den Zeigefinger anpresste, rasch durchziehen. Sehr bald wurde das Schwefelantimon durch Phosphor ersetzt und solche Zündhölzer, welche Kammerer in Ludwigsburg anfertigte, wurden per Schachtel, welche 50 bis 60 Hölzchen enthielt, zu 6 Kreuzer verkauft. Dr. Moldenhauer in Darmstadt wurde dadurch veranlasst, weitere Versuche anzustellen und veranlasste Link, eine Fabrik anzulegen, in welcher er neben Zündhölzchen auch schon Wachskerzen fabricirte, und bald einen hohen Absatz erzielte. Nach Moldenhauer's Mittheilungen kamen indessen schon im Anfange dieses Jahrhunderts phosphorhaltige Zündhölzer vor, obschon sie nicht in allgemeinen Gebrauch kamen.

Das chlorsaure Kalium brachte einen Uebelstand mit sich; es bedingte ein explosionsartiges Abbrennen, und es wurde daher durch Salpeter und andere sauerstoffreiche Körper ersetzt. Ein anderer Uebelstand war, dass diese Hölzchen sehr leicht feucht wurden, was Moldenhauer dadurch beseitigte, dass er der Zündmasse erst gebrannte Magnesia und später Kreide zusetzte. Im Jahre 1839 gründete er selbst im Verein mit Bloch und Anton eine Fabrik, und seine Zündhölzer wurden bald wegen ihrer Zuverlässigkeit sehr beliebt. Die Zündmasse bestand im Wesentlichen aus einem Theil Phosphor, zwei Theilen Salpeter, einem halben Theil Schwefelantimon, etwas Magnesia und Eisenoxyd und Leim, der statt des theuren Gummi eingeführt wurde.

Von weiteren Verbesserungen möge hier erwähnt werden die Ersetzung des Schwefels, welcher beim Verbrennen den stechenden Geruch des Dioxydes entwickelt, durch Wachs oder Paraffin.

Die Entdeckung des amorphen Phosphors führte natürlich auf den Gedanken, denselben zur Darstellung von Zündhölzchen zu benutzen, und dieses schien um so mehr geboten, als, trotz guter Ventilation und anderer Vorsichtsmaassregeln, Fälle von Knochennekrose in den Fabriken, die gewöhnlichen Phosphor verwenden, nicht vermieden werden können.

Die ersten Versuche schlugen indessen fehl, bis es einem schwedischen Fabrikanten gelang, Zündhölzer ohne gewöhnlichen Phosphor herzustellen. Die Masse der schwedischen Sicherheitszündhölzchen besteht nach Gentle aus:

Kaliumchlorat . . .	32	Theile
Kaliumbichromat . .	12	„
Mennige	32	„
Schwefelantimon . .	24	„

Dieselben enthalten also keinen Phosphor und sollen sich nur auf einer Reibfläche entzünden, welche der Hauptsache nach aus einem Gemisch von amorphem Phosphor und Schwefelantimon besteht. Auf einer anderen rauhen Oberfläche lassen sie sich allerdings nicht an-

zünden; reibt man sie aber rasch über eine Glasplatte oder einen glatten Papierbogen, so fangen sie ebenfalls häufig Feuer.

Der Umstand, dass die Sicherheitshölzchen sich nur leicht auf einer amorphen Phosphor enthaltenden Reibfläche entzünden lassen, ist ein Nachtheil, welcher ihrer ganz allgemeinen Verbreitung im Wege steht. Schrötter, der Entdecker des rothen Phosphors, hatte sich lange bemüht, Zündhölzchen darzustellen, die amorphen Phosphor enthalten, und seine Versuche zeigten, dass die Lösung dieser Aufgabe möglich ist. Er fand, dass, wenn man rothen Phosphor mit Kaliumchlorat oder anderen sauerstoffreichen Körpern mischt, man Gemenge von jedem Grade der Entzündlichkeit herstellen kann. Nach seinem Bericht über die Zündwaaren auf der Wiener Weltausstellung ist es zunächst dem Fabrikanten Hochstätter in Langen bei Darmstadt gelungen, Zündhölzchen mit amorphem Phosphor herzustellen, welche nichts zu wünschen übrig lassen [1]).

Phosphor und Wasserstoff.

Phosphorwasserstoffgas oder Phosphin, PH_3.

Volumgewicht = 16,98.

(356) Durch Erhitzen von Kalilauge mit Phosphor erhielt Gengembre [2]) 1783 ein eigenthümlich riechendes Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündete, und Pelletier [3]) stellte 1790 durch Erhitzen von phosphoriger Säure ein sehr ähnliches Gas dar, welches sich von dem anderen dadurch unterschied, dass es, obgleich sehr entzündlich, nicht von selbst an der Luft Feuer fing. Beide Gase wurden damals schon als Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff erkannt, aber wenig beachtet, bis H. Davy das schwer entzündliche Gas näher untersuchte und analysirte, weshalb er gewöhnlich als der Entdecker desselben genannt wird. Dass beide identisch sind und der Unterschied nur darauf beruht, dass das selbstentzündliche eine kleine Menge von Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffes beigemengt erhält, wurde von P. Thénard [4]) erkannt.

Um Phosphorwasserstoff darzustellen, erhitzt man Phosphor mit Kalkmilch oder Kalilauge, wobei das selbstentzündliche Gas neben Calcium oder Kaliumhypophosphit entsteht:

$$3\,KOH + P_4 + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

Dasselbe bildet sich auch, wenn man Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt; jede Blase des Gases entzündet sich an der Ober-

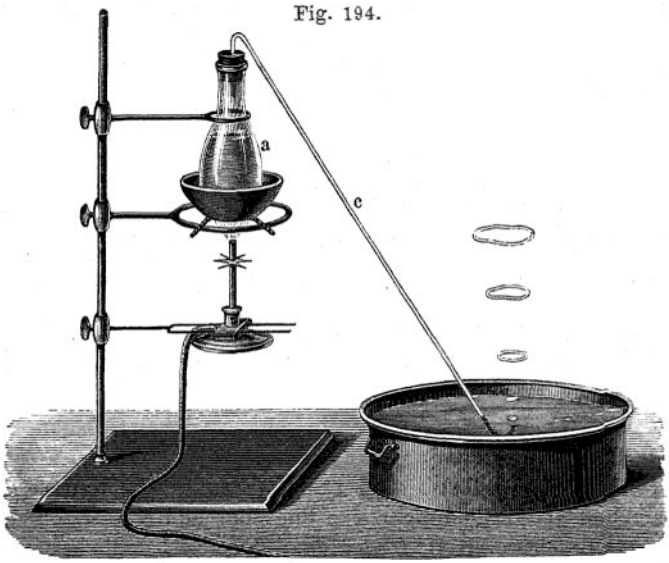
---

[1]) Bericht über die Entwickelung der chem. Ind. etc. S. 231. — [2]) Crell's Ann. **1**, 450. — [3]) Ibid. **2**, 148. — [4]) Phil. Trans. 1809, **1**, 67. Ann. Chim. Phys. [3] **14**, 5.

fläche des Wassers mit schwacher Explosion und glänzend weisser Flamme, welche einen weissen, regelmässigen Ring liefert, der aus Phosphorpentoxyd besteht und beim Aufsteigen sich beständig erweitert und dabei eigenthümliche Spiralbewegungen zeigt.

Um diese Erscheinungen in der Vorlesung vorzuführen, füllt man ein kleines Kölbchen, Fig. 194, zu Dreiviertel mit starker Kalilauge, bringt einige Stückchen Phosphor hinzu und erwärmt gelinde. Sowie sich an der Mündung Flämmchen zeigen, setzt man eine Gasleitungsröhre luftdicht auf, deren Ende unter Wasser taucht. Die Gasleitungsröhre vor dem Erwärmen mit dem Kölbchen zu verbinden, ist gefähr-

Fig. 194.



lich, da sonst leicht im Anfang eine heftige Explosion eintreten kann. Eine andere Vorsichtsmaassregel ist, warmes Wasser in die Wanne zu bringen, da, bei heftiger Gasentwickelung, der Kolbeninhalt übersteigen kann und der Phosphor in Berührung mit kaltem Wasser die Gasleitungsröhre verstopfen würde.

Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entsteht auch, wenn man Phosphor zu granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure setzt und gelinde erwärmt. Statt Schwefelsäure kann man auch concentrirte Kalilauge anwenden [1]).

Setzt man den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff dem Lichte aus, oder leitet man ihn durch eine Kältemischung oder lässt ihn in Berührung mit Kohle oder Kalium, so verliert er seine Selbstentzündlichkeit, indem die darin enthaltene flüssige Verbindung zerstört oder

[1]) Brössler, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1757.

verdichtet wird. Den nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff erhält man, wenn man Phosphor mit alkoholischer Kalilauge erwärmt oder Phosphorcalcium durch Salzsäure zersetzt.

Das auf diese verschiedene Weise erhaltene Phosphin enthält immer mehr oder weniger freien Wasserstoff beigemischt.

Um reinen Phosphorwasserstoff darzustellen, benutzt man seine Eigenschaft, sich mit Jodwasserstoff zu einer krystallinischen Verbindung, PH_4J, zu vereinigen, welche Jodphosphonium genannt und durch Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Diese Verbindung wird weiter unten näher beschrieben werden; um aus derselben reines Phosphin darzustellen, bringt man sie in erbsengrossen Stückchen, mit Glasscherben gemischt, in eine kleine Entwickelungsflasche, in deren doppelt durchbohrtem Korke eine mit einem Hahn versehene Trichterröhre und eine Gasleitungsröhre angebracht sind. Lässt man nun aus der Trichterröhre concentrirte Kalilauge einfliessen, so entwickelt sich das Gas sehr regelmässig [1]):

$$PH_4J + KOH = PH_3 + JK + H_2O.$$

Das so erhaltene Gas ist nicht selbstentzündlich, wenigstens im Anfang, fährt man aber mit der Entwickelung längere Zeit fort, so kann sich auch das selbstentzündliche bilden (Rammelsberg).

(357) Phosphin ist ein farbloses Gas, das sehr unangenehm wie faule Fische riecht und sehr giftig ist; auch wenn es in nur geringer Menge in der eingeathmeten Luft enthalten ist, erzeugt es Engbrüstigkeit und wirkt leicht tödtlich. Da es die Eigenschaft hat, sich mit dem Hämoglobin-Sauerstoff des Blutes zu verbinden, so glaubte man seine giftigen Eigenschaften daraus erklären zu können; es scheint jedoch, dass seine Wirkung auf den Organismus viel verwickelter ist. Das reine Gas entzündet sich erst über 100°, und die Reibung des Stöpsels einer Gasflasche ist oft schon genügend, um es zur Entzündung zu bringen. Mit reinem Sauerstoff lässt es sich ohne Veränderung mischen; bringt man das Gemenge plötzlich unter verminderten Druck, so tritt Explosion ein. Diese merkwürdige Erscheinung erinnert an die Nichtoxydirbarkeit des Phosphors in reinem Sauerstoff unter dem gewöhnlichen Luftdruck. Ebenso fängt es Feuer, wenn es mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure oder den Dämpfen von Chlor oder Bromwasser in Berührung kommt. Leitet man das Gas durch gewöhnliche, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, so wird es selbstentzündlich, und im Chlorgas explodirt es mit grosser Heftigkeit unter Entwickelung eines glänzend grünlichweissen Lichtes.

Phosphin ist etwas in Wasser löslich und ertheilt ihm seinen Geruch und einen widrigen Geschmack; im Lichte zersetzt sich die Lösung

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 200.

unter Entweichung von Wasserstoff und Abscheidung von amorphem Phosphor.

Durch den elektrischen Funken wird es zersetzt in Phosphor und Wasserstoff, dessen Volum genau das Anderthalbfache des ursprünglichen beträgt. Um dieses zu zeigen, gebraucht man entweder den Lepsius'schen Apparat (Seite 141, Fig. 35) oder den früher beschriebenen Vorlesungseudiometer (Fig. 95), in den man statt der Platindrähte Spitzen aus Gaskohle einschmilzt, weil der Phosphor mit Platin eine spröde und leicht schmelzbare, silberweisse Verbindung bildet (Hofmann).

Phosphin verbindet sich, wie das Ammoniak, mit Metallchloriden, wie Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, Zinnchlorid, $SnCl_4$, Titanchlorid, $TiCl_4$, Antimonchlorid, $SbCl_3$.

(358) Phosphoniumverbindungen. Das Phosphin hat schwach basische Eigenschaften und bildet mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff Salze, welche entstehen, wenn die Gase im trockenen Zustande zusammenkommen.

Phosphoniumchlorid entsteht nur bei einer Temperatur von — 30 bis — 35° oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 20 Atmosphären und bildet kleine, sehr glänzende Krystalle [1]).

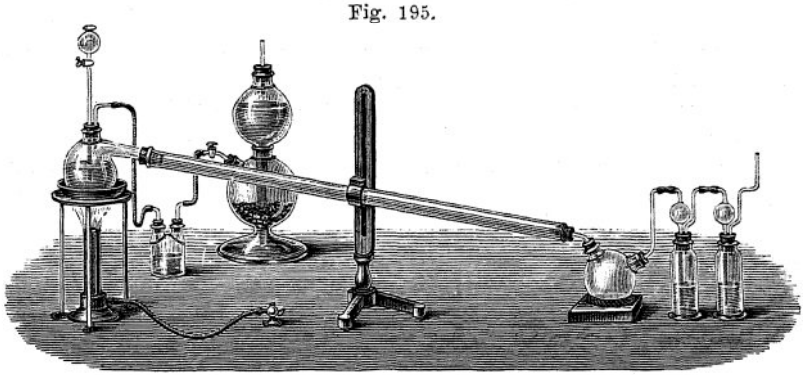
Phosphoniumbromid, PH_4Br, bildet farblose Würfel, welche bei 30° kochen und deren Dampf das specifische Gewicht 1,906 hat (Bineau), und folglich ein Gemisch von Phosphin und Bromwasserstoff ist.

Phosphoniumjodid, PH_4J. Diese schöne Verbindung, welche grosse, wasserhelle, diamantglänzende, quadratische Säulen mit abgestumpften Ecken und Kanten bildet (Rose), lässt sich leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man in einer Literretorte, Fig. 195, 400 g gewöhnlichen Phosphor in demselben Gewichte trockenen Schwefelkohlenstoffes auflöst und unter sehr guter Abkühlung allmälig 680 g reines Jod zusetzt. Der Schwefelkohlenstoff wird dann im Wasserbade vollständig abdestillirt und die Retorte mit einer weiten, langen Röhre verbunden, welche schwach geneigt ist und am unteren Ende mit einer zweifach tubulirten Vorlage in Verbindung steht, welche weiter durch Kugelröhren mit zwei Absorptionsflaschen verbunden ist, von denen die erste verdünnte Jodwasserstoffsäure und die zweite Wasser enthält. Diese Einrichtung bezweckt, den bei der Reaction sich bildenden Jodwasserstoff zu absorbiren, ohne dass die Flüssigkeit in die weite Röhre, in welcher sich das Phosphoniumjodid verdichtet, eintreten kann. Man füllt dann den Apparat mit reinem Kohlendioxyd und lässt während der Operation einen langsamen Strom dieses Gases durch den Apparat streichen. Wenn alles so hergerichtet ist, lässt man aus der Kugel-

[1]) Ogier, Bull. Soc. chim. [2] **32**, 483.

röhre 250 g Wasser auf das gelinde erwärmte Phosphorjodid tropfen, wobei sich soviel Wärme entwickelt, dass das Phosphoniumjodid in die weite Röhre und zum Theil in die Vorlage sublimirt. Gegen das Ende der Operation, die gegen acht Stunden in Anspruch nimmt, erhitzt man etwas stärker, und wenn nichts mehr sublimirt, so wird die eine Mündung der langen Röhre mit einem Korke verschlossen und die dicken Krusten von Phosphoniumjodid mit einem starken Eisendraht losgearbeitet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt [1]).

Fig. 195.



Die Bildung des Phosphoniumjodids wird durch nachstehende Gleichung erklärt:

$$5\,J + 9\,P + 12\,H_2O = 5\,PH_4J + 4\,HPO_3.$$

Der Ueberschuss von Phosphor, welcher angewendet wird, ist deshalb nöthig, weil ein Theil durch die Reaction in rothen Phosphor verwandelt wird und der Jodwasserstoff, welcher ebenfalls stets auftritt, erklärt sich leicht durch die Zersetzbarkeit des Phosphoniumjodids durch Wasser und Wärme.

Phosphoniumjodid siedet gegen 80°, sublimirt aber schon leicht bei einer niedrigeren Temperatur. Es findet im Laboratorium Verwendung als sehr kräftiges Reductionsmittel und zur Darstellung organischer Phosphorverbindungen.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Volumgewicht des Dampfes = 32,96 [2]).

(359) Diese Verbindung, welche Paul Thénard 1845 [3]) entdeckte, entsteht, wenn man Phosphorcalcium mit Wasser zersetzt:

$$2\,PCa + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4.$$

---

[1]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 286. — [2]) Croullebois, Compt. rend. **78**, 496. — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] **14**, 5.

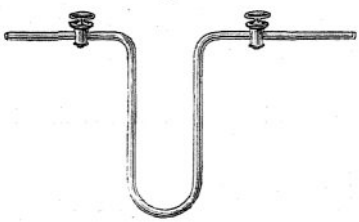
Der gebildete flüssige Phosphorwasserstoff ist aber ein sehr unbeständiger Körper und zerfällt leicht in festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2, und Phosphin:

$$3\,P_3H_4 = P_4H_2 + 2\,PH_3.$$

Das so entstehende, selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas reisst eine gewisse Menge des Dampfes des flüssigen Phosphorwasserstoffes mit sich, den man in einer mit einer Kältemischung umgebenen Röhre verdichten kann. Man erhält so eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft sofort entzündet und mit heller Phosphorflamme verbrennt. Am Lichte, sowie in Berührung mit verschiedenen Körpern, wie Salzsäure, zerfällt der Körper wie oben angegeben. Nach Thénard kann 1 ccm Salzsäure eine unbegrenzte Menge der Verbindung zerlegen.

Um die Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffes zu zeigen, benutzt A. W. Hofmann ein U-Rohr mit starken Glaswänden von 3 bis 4 mm Durchmesser, dessen umgebogene Schenkel-Enden mit Glashähnen versehen sind (Fig. 196). Dasselbe wird mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben und der aus 30 bis 50 g von frisch bereitetem Phosphorcalcium entwickelte Phosphorwasserstoff durch dasselbe geleitet. Die Entwickelungsflasche trägt eine schief durch den Kork tretende, weite Glasröhre, welche unter die Oberfläche des auf 60° erhitzten Wassers mündet und durch die man das Phosphorcalcium allmälig einträgt. Während sich die flüssige Verbindung in der Röhre verdichtet, entweicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Sowie alles Phosphorcalcium eingetragen ist, leitet man trockenes Kohlendioxyd durch den Apparat, und an die Stelle der Flamme tritt dann bald ein kaum leuchtender Kegel von grünlichem Lichte. Ersetzt man nun das Kohlendioxyd durch einen Strom von Wasserstoff, so erscheint wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

Fig. 196.



Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2.

Diese Verbindung, deren Bildung soeben erwähnt worden ist, bildet ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen in einem Strome von Kohlendioxyd über 170° in Phosphor und Wasserstoff zerfällt und sich an der Luft erst bei 160° entzündet. Seine Zusammensetzung ist nicht sicher festgestellt.

Phosphor und Chlor.

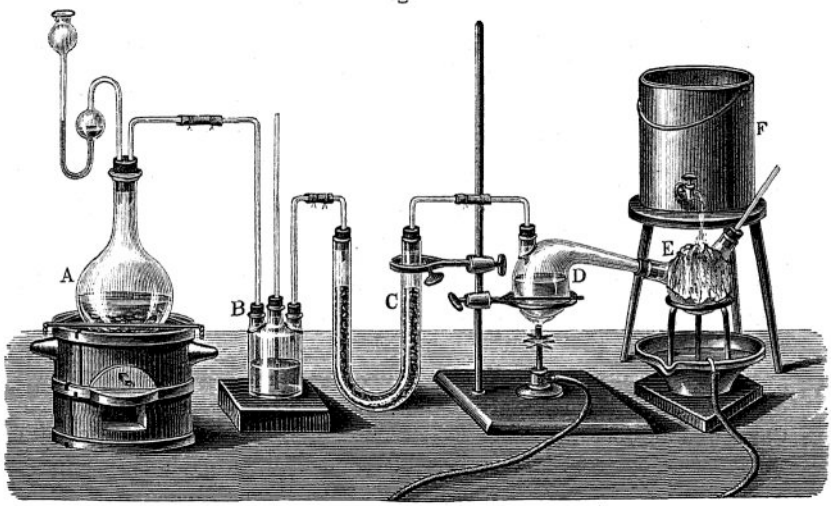
(360) Gewöhnlicher Phosphor entzündet sich in trockenem Chlorgas und verbrennt mit einer fahlen, grünlichen Flamme zu Phosphortrichlorid, PCl_3, oder im Ueberschuss von Chlor zu Phosphorpentachlorid, PCl_5.

Phosphortrichlorid, PCl_3.

Volumgewicht des Dampfes = 68,535.

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche von Gay-Lussac und Thénard 1808 entdeckt wurde, wendet man am bequemsten gereinigten, amorphen Phosphor an [1]), den man in einer Retorte, Fig. 197,

Fig. 197.



in einem Strome von Chlor erwärmt, welches sich im Kolben *A* entwickelt und dann durch Wasser gewaschen und in der Röhre *C*, die mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, getrocknet wird. Das Destillat, welches stets etwas Pentachlorid enthält, reinigt man, indem man es längere Zeit mit gewöhnlichem Phosphor in Berührung lässt und dann rectificirt. Es ist eine dünne, wasserhelle Flüssigkeit, welche sehr heftig riecht und zu Thränen reizt; es siedet bei 76°, erstarrt noch nicht bei −115° und hat bei 0° das specifische Gewicht 1,61294 [2]). An der Luft stösst es weisse Nebel aus, indem es Wasser anzieht, durch welches es in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerlegt wird:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = 3\,ClH + P(OH)_3.$$

[1]) Dumas, Ann. Chim. Phys. [3] 55, 172. — [2]) Thorpe, Proc. Roy. Soc. 24, 295.

Schwefeltrioxyd wirkt heftig darauf ein unter Bildung von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, und Schwefeldioxyd. Erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen Chlorsulfonsäure und Phosphorpentoxyd nach folgender Gleichung:

$$2\,PCl_3 + 3\,(HO)_2SO_2 = 2\,SO_2 + 5\,HCl + \begin{matrix} HO \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + P_2O_5.$$

Phosphorpentachlorid, PCl_5.

(**361**) Diese Verbindung, welche von H. Davy 1810 zuerst erhalten und von Dulong 1816 analysirt wurde, entsteht leicht durch die Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Chlor. Um sie darzustellen, leitet man trockenes Chlor durch eine weite Glasröhre auf die Oberfläche des Trichlorids, das in einer Flasche enthalten ist, welche durch kaltes Wasser gut abgekühlt werden muss, da bei der Absorption des Chlors viel Wärme frei wird. Die Reaction ist beendigt, sowie das Product eine vollkommen trockene Masse bildet.

Phosphorpentachlorid bildet ein weisses oder gelbliches, glänzend krystallinisches Pulver, welches einen sehr scharfen, unangenehmen Geruch besitzt, und die Augen und die Schleimhäute stark angreift. Wenn man das Pentachlorid erhitzt, so fängt es schon unter 100° an zu sublimiren und es kann nicht unter dem gewöhnlichen Luftdruck zum Schmelzen gebracht werden. Erhitzt man aber die Verbindung unter erhöhtem Druck, so schmilzt dieselbe bei 148° und erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen Säulen. Beim weiteren Erhitzen kommt PCl_5 ins Kochen und bildet einen farblosen Dampf, welcher bei steigender Temperatur sich grünlich färbt, und diese Färbung nimmt mit der Temperatur zu, indem der Dampf sich allmälig in gleiche Molekeln Chlor und Phosphortrichlorid zersetzt, wie dieses aus den abnehmenden Volumgewichten hervorgeht; dieselben sind nämlich nach Dumas:

Temperatur . . .	182°	200°	250°	300°	336°,
Volumgewicht . .	73,3	70,0	57,6	52,4	52,5.

Diese Zahlen zeigen deutlich die allmälige Dissociation des Dampfes, dessen Volumgewicht sich fortwährend vermindert, bis es über 300° constant wird, und dem eines Gemisches gleicher Molekeln des Trichlorides und Chlor nahezu entspricht:

$$\frac{137{,}07 + (2 \times 35{,}37)}{4} = 91{,}95.$$

Dass der Dampf des Pentachlorides freies Chlor enthält, wurde von Wanklyn und Robinson auch direct nachgewiesen, indem sie ihn in eine Atmosphäre von Kohlendioxyd diffundiren liessen. Das leichtere Chlor strömte schneller ein, als der schwerere Dampf des Tri-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 110

chlorides. Letzteres war dann nach dem Erkalten des rückständigen Dampfes leicht nachzuweisen, während das Kohlendioxyd freies Chlor beigemischt enthielt.

Die Dissociation des Phosphorpentachlorides wird aufgehoben, oder sehr verzögert, dadurch, dass man es in einem Raume verflüchtigen lässt, welcher mit dem Dampfe des Trichlorides gesättigt ist. Wurtz erhielt unter diesen Umständen zwischen 160° bis 170° Zahlen, die dem Volumgewichte 103,9 nahezu entsprachen[1]).

Phosphorpentachlorid bleibt in vollkommen trockener Luft unverändert, bei Zutritt von feuchter Luft geht es in Phosphoroxychlorid über:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Diese Verbindung, sowie das Pentachlorid lösen sich in mehr Wasser unter Erhitzen auf, wobei Phosphorsäure entsteht:

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl.$$
$$PCl_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HCl.$$

Eine der wichtigsten Reactionen des Phosphorpentachlorides ist seine Einwirkung auf säurebildende Oxyde und Säuren, welche in Säurechloride verwandelt werden. Beispiele der Art sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt worden. So bildet es mit Schwefeltrioxyd das Chlorid der schwefligen Säure oder Sulfurychlorid:

$$SO_3 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3.$$

In dieser Reaction wird folglich 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt. Lässt man es dagegen auf Oxysäuren einwirken, so tritt die Gruppe Hydroxyl aus und Chlor an ihre Stelle:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + PCl_5 = SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + POCl_3 + HCl.$$

In ähnlicher Weise wirkt es auf organische Säuren und andere hydroxylartige Verbindungen, und es findet deshalb in der organischen Chemie vielfach Verwendung.

Phosphorpentachlorid bildet krystallinische Verbindungen mit Jodmonochlorid, $PCl_5 + JCl$, Selentetrachlorid, $(PCl_5)_2SeCl_4$, und verschiedenen Metallchloriden, wie $2PCl_5 + Fe_2Cl_6$ u. s. w.

Phosphor und Brom.

Phosphortribromid, PBr_3.

Volumgewicht des Dampfes = 135,1.

(362) Brom und Phosphor verbinden sich unter so heftiger Reaction, dass kleine Stückchen Phosphor auf Brom geworfen, gefährliche

[1]) Compt. rend. **76**, 601.

Explosionen hervorrufen können. Um das Tribromid darzustellen, leitet man trockenes Kohlendioxyd durch Brom, welches sich dadurch verflüchtigt, und den so verdünnten Dampf bringt man mit trockenem Phosphor zusammen (Lieben), oder man löst beide Elemente jedes für sich in trockenem Schwefelkohlenstoff, giesst dann die Bromlösung langsam zum Phosphor und destillirt, wobei zuerst der schon bei 43° siedende Schwefelkohlenstoff übergeht, während Phosphortribromid erst bei 175° kocht (Kekulé).

Am einfachsten aber erhält man das Tribromid, wenn man amorphen Phosphor in eine mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossene Flasche bringt, welche einerseits mit einer aufwärts gerichteten Kühlröhre in Verbindung steht, um welche kaltes Wasser fliesst, während durch die andere Oeffnung des Korkes eine mit einem Glashahn versehene Kugelröhre geht, aus der man Brom auf den Phosphor fliessen lässt. Die ersten Tropfen verursachen eine Feuererscheinung, die jedoch bald aufhört, und sowie die Reaction gemässigt wird, kann man das Brom rascher zufliessen lassen. Das Product befreit man von dem Ueberschuss des Phosphors, der vorhanden sein muss, durch Destillation (Schorlemmer).

Es ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° das specifische Gewicht 2,925 hat, sehr stechend und unangenehm riecht und von Wasser in phosphorige Säure und Bromwasserstoff zerlegt wird.

Phosphorpentabromid, PBr_5.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Brom dem abgekühlten Tribromid zusetzt. Es ist ein citronengelber, krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt und schon bei 100° in das Trichlorid und Brom zerfällt (Gladstone). Leitet man Kohlendioxyd durch die geschmolzene Verbindung, so entweicht Brom, und Tribromid bleibt zurück. Es riecht äusserst stechend, und bildet mit wenig Wasser Phosphoroxybromid, $POBr_3$, und Bromwasserstoff, und mit mehr zerfällt es in Phosphorsäure und Bromwasserstoff.

Phosphorchlorbromid, PCl_3Br_2.

(363) Wenn man eine Molekel Brom zu einer Molekel Phosphortrichlorid fliessen lässt, so erhält man unter starker Erwärmung eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit, von welchen die obere, hellere, aus einer Lösung von Brom in Phosphortrichlorid besteht und die untere, dunklere, eine Lösung des Trichlorides in Brom ist. Kühlt man das Gemisch auf — 20° ab, so erstarrt es zu einer gelbrothen, krystallinischen Masse, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in zwei Schichten sondert (Wichelhaus). Lässt man aber dieses Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre eine Woche lang bei Winterkälte stehen, so erhält man ebenfalls die krystallinische Verbindung,

welche nun aber beständiger ist und erst bei 35° in ihre Bestandtheile zerfällt, die sich unterhalb dieser Temperatur wieder vereinigen.

Phosphorchlorbromid kann noch mehr Brom aufnehmen und bildet dann die Verbindung $PCl_3Br_2 + Br_2$, welche grosse rothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer bildet und $PCl_3Br_2 + Br_2$, welche in braunen, grünschimmernden Nadeln krystallisirt und sehr leicht Brom verliert. Diese Körper entsprechen den Verbindungen von Phosphorpentachlorid mit Jodmonochlorid und den Metallchloriden (Michaelis).

Phosphor und Jod.

Phosphordijodid, P_2J_4.

(364) Diese Verbindung, welche dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzt ist, erhält man, wenn man einen Theil Phosphor in Schwefelkohlenstoff auflöst, dazu allmälig 8,2 Theile Jod setzt und den Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen verflüchtigt, wobei das Dijodid als gelbe, krystallinische Masse zurückbleibt. Kühlt man aber die Schwefelkohlenstofflösung auf 0° ab, so scheidet sich die Verbindung in langen, orangerothen Krystallen aus (Corenwinder). Sie schmilzt bei 110° und wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von amorphem Phosphor, phosphoriger Säure und Jodwasserstoff:

$$3\,P_2J_4 + 12H_2O = P_2 + 4\,P(OH)_3 + 12HJ.$$

Phosphortrijodid, PJ_3.

Man erhält diese Verbindung in ähnlicher Weise wie die vorhergehende, wenn man die anderthalbfache Menge von Jod anwendet. Die Lösung wird durch gelindes Erwärmen vom grösseren Theile des Schwefelkohlenstoffes befreit und der Rückstand durch ein Gemisch von Schnee und Salz abgekühlt. Es scheiden sich rothe, sechseckige Krystallblätter ab, welche bei 55° schmelzen und beim Erkalten in grossen Krystallen erstarren. Wasser zersetzt die Verbindung in Jodwasserstoff und phosphorige Säure:

$$PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,JH + P(OH)_3.$$

Phosphorpentajodid, PJ_5.

Man erhält dasselbe, wenn man in wenig Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor bei Ausschluss von Luft mit der berechneten Menge Jod zusammenbringt, als schwarzrothe, krystallinische Masse, die von Wasser, unter Bildung von Jodwasserstoff, Phosphorsäure und wenig phosphoriger Säure, zersetzt wird. Es zerfällt schon bei 50° in Jod und Phosphortrijodid[1]).

[1]) Hampton, Jahresb. Chem. 1880, S. 275.

Phosphor und Fluor.

Phosphortrifluorid, PF_3. Volumgewicht = 44.

Dieses Gas entsteht beim Erhitzen von Kupferphosphid mit Bleifluorid, sowie durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphortrichlorid; es verdichtet sich bei -10^0 und unter einem Druck von 40 Atmosphären zu einer beweglichen Flüssigkeit, welche Glas nicht angreift. Es raucht nicht an der Luft und wird selbst von kochendem Wasser nur langsam in Fluorwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt. Mischt man es mit dem halben Raumtheil Sauerstoff und lässt einen elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen, so erfolgt, unter Explosion, Verminderung des Volums und es bleibt ein Gas zurück, welches an der Luft raucht und von Wasser rasch unter Bildung von Fluorwasserstoff und Phosphorsäure gelöst wird und demnach Phosphoroxyfluorid, POF_3, ist [1]).

Nach Moissan [2]) entsteht dieselbe Verbindung, wenn man wasserfreie Flusssäure bei etwa 20^0 über Phosphorpentoxyd leitet. Dasselbe besitzt nach genanntem Autor ein spec. Gewicht von 3,72.

Phosphorpentafluorid, PF_5. Volumgewicht = 63.

(365) Wenn man Arsentrifluorid in Phosphorpentachlorid einträgt, so findet eine heftige Reaction statt:

$$5\,AsF_3 + 3\,PCl_5 = 5\,AsCl_3 + 3\,PF_5.$$

Phosphorpentafluorid ist ein farbloses Gas, welches durch Wasser in Flusssäure und Phosphorsäure zersetzt wird. Es riecht sehr heftig, greift die Schleimhäute an, verflüssigt sich nicht bei einem Druck von 12 Atmosphären und ist unverbrennlich. Das reine Gas, sowie das mit Sauerstoff oder Wasserstoff gemischte, erleidet keine Veränderung, wenn man elektrische Funken durchschlagen lässt. Moissan (loc. cit.) constatirte die directe Vereinigung von freiem Fluor mit Phosphortrifluorid zu Pentafluorid. Mit trockenem Ammoniak bildet es eine weisse, starre Verbindung $(PF_5)_2(NH_3)_5$ [3]).

Durch Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid erhielt Poulenc [4]) ein Phosphorfluorchlorid, PFl_3Cl_2, als Gas, welches bei -8^0 flüssig wird und bei 115^0 sich mit Schwefel zu $PSFl_3$ vereinigt.

Oxyde und Oxysäuren des Phosphors.

(366) Phosphor vereinigt sich mit Sauerstoff zu einem Oxyd, welches das Anhydrid der Phosphorsäure ist, die in drei Modificationen existirt:

---

[1]) Moissan, Compt. rend. 99, 655; 100, 272. — [2]) Bull. soc. chim. 1891, S. 458. — [3]) Thorpe, Liebig's Ann. 182, 201. — [4]) Compt. rend. 1891, S. 75.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5 { Orthophosphorsäure, $PO(OH)_3$, Metaphosphorsäure, $PO_2(OH)$, Pyrophosphorsäure, $P_2O_3(OH)_4$.

Ausserdem kennt man noch die drei folgenden Oxyde:

Phosphoroxyd, P_4O,
Phosphortrioxyd, P_4O_6,
Phosphortetroxyd, P_2O_4.

Von diesen entspricht das erste dem festen Phosphorwasserstoff und das zweite dem gasförmigen oder Phosphin. Letzteres hielt man früher für das Anhydrid der phosphorigen Säure, was es nicht ist.

Ferner sind folgende Säuren bekannt:

Unterphosphorige Säure, $PH(OH)_2$,
Phosphorige Säure, $P(OH)_3$,
Unterphosphorsäure, $P_2O_2(OH)_4$.

Phosphoroxyd, P_4O.

Diese Verbindung wurde schon früher beobachtet; aber, nachdem Schrötter den amorphen Phosphor entdeckt hatte, stellte er die Behauptung auf, dass alle als Phosphoroxyde beschriebenen Körper entweder amorpher Phosphor oder Gemenge desselben mit phosphoriger Säure seien, und das Phosphoroxyd verschwand nun in den Lehrbüchern. Neuere Versuche haben aber seine Existenz sicher festgestellt; man kennt es in zwei Modificationen.

Le Verrier erhielt eine derselben, indem er Phosphorstangen, mit Phosphortrichlorid übergossen, der Einwirkung von Luft aussetzte. Neben anderen Oxydationsproducten erhielt er einen gelben Körper, welchen er „phosphorsaures Phosphoroxyd" nannte. Derselbe bildet mit kaltem Wasser eine gelbe Lösung, welche beim Erhitzen auf 80° Phosphoroxyd abscheidet[1]). Dasselbe entsteht auch, neben Zinkchlorid, Zinkphosphit und Zinkphosphat, wenn man Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, mit Zink auf 100° erhitzt. Magnesium und Aluminium wirken ähnlich wie Zink[2]).

Im luftleeren Raume getrocknet, bildet das Phosphoroxyd ein gelbes bis orangefarbiges, geruchloses und geschmackloses Pulver, welches sich an feuchter Luft leicht oxydirt, an trockener Luft haltbar ist und sich erst beim starken Erhitzen entzündet. Wenn man die Verbindung bei Luftabschluss längere Zeit auf 300° erhitzt, so nimmt dieselbe eine lebhafte rothe Farbe an; oberhalb 350° zerfällt sie in Phosphor und Phosphorpentoxyd.

Das gelbe Oxyd reducirt die Lösungen von Silber, Quecksilber und Gold, wird durch Alkalien geschwärzt und entwickelt beim Er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 27, 167. — [2]) Reibnitzer und Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 845.

hitzen damit Phosphorwasserstoff. Das rothe Oxyd giebt diese Reaction nicht; man erhält es auch von schön scharlachrother Farbe, wenn man Phosphor mit Phosphoroxychlorid auf 250° erhitzt (Reibnitzer und Goldschmidt).

Wahrscheinlich identisch damit ist das Phosphoroxyd, welches Pelouze und Vogel erhielten, indem sie Phosphor in Sauerstoff unter Wasser verbrannten, sowie das, welches sich nach Marchand bildet, wenn man Phosphor wiederholt mit kleinen Mengen von Ammoniumnitrat erhitzt[1]) und das, welches Bengieser durch Kochen von Phosphor mit wässeriger Jodsäure oder Perjodsäure darstellte[2]).

Einen dem gelben Oxyd sehr ähnlicher Körper erhielt Gautier durch Erhitzen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid auf 80°; er giebt ihm die Formel P_4OH, da er bei 274° Phosphorwasserstoff entwickelt. Bei 360° liefert er gewöhnlichen Phosphor und mit Wasser auf 170° erhitzt, giebt derselbe unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff[3]).

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Die Salze dieser Säure, welche Dulong 1816 entdeckte, entstehen, wenn man die Phosphite der Erdalkalimetalle mit Wasser zersetzt, oder Phosphor mit einem Alkali oder Erdalkali kocht. Zu ihrer Darstellung wendet man am besten Baryt an, da sich aus dem Baryumsalz die freie Säure sowohl als andere Salze am leichtesten erhalten lassen. Die Bildung des Baryumhypophosphites wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$6\,H_2O + 3\,Ba(OH)_2 + 2\,P_4 = 3\,Ba(PH_2O_2)_2 + 2\,PH_3.$$

Gleichzeitig entsteht etwas Baryumphosphat, welches, da es in Wasser unlöslich ist, durch Filtration entfernt wird. Zu der klaren Lösung setzt man dann die genau erforderliche Menge von verdünnter Schwefelsäure und dampft die wieder filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein; nach dem Erkalten erhält man die unterphosphorige Säure als eine zähe, sehr saure Flüssigkeit. Um die Säure im festen Zustande zu erhalten, verfährt man wie folgt. Man verdampft die concentrirte Lösung vorsichtig in einer Platinschale, ohne dass die Flüssigkeit siedet und steigert die Temperatur zunächst auf 110° und nach nach auf 130°. Diese Temperatur lässt man etwa zehn Minuten lang bestehen, giesst die erkaltete Flüssigkeit in ein Stöpselglas, welches auf einige Grade unter 0° abgekühlt wurde, und berührt die Säure mit einem Glasstabe. Es entsteht hierdurch eine weisse, aus grossen Blättern bestehende Krystallmasse, welche bei 17,4° schmilzt[4]). Häufig erstarrt die Säure beim Abkühlen auch ohne Berührung mit dem Glasstabe.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [1] **13**, 442. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **17**, 258. — [3]) Jahresb. Chem. 1873, S. 223. — [4]) Thomson, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 994 u. 996.

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie vollständig in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4.$$

Phosphorpentachlorid wirkt in folgender Weise auf dieselbe ein:

$$PH(OH)_2 + 3\,PCl_5 = 2\,PCl_3 + 2\,POCl_3 + 3\,ClH.$$

Ihre wässerige Lösung fällt aus Gold- und Silberlösungen die Metalle, indem sie zu Phosphorsäure oxydirt wird:

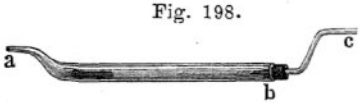
$$4\,AgNO_3 + 2\,H_2O + H_3PO_2 = 4\,Ag + 4\,HNO_3 + H_3PO_4.$$

Aus einer Quecksilberchloridlösung fällt die Säure, je nach der Menge, in der man sie zusetzt, Quecksilberchlorür (Kalomel) oder metallisches Quecksilber. Durch Chlor und andere oxydirende Körper wird dieselbe ebenfalls zu Phosphorsäure oxydirt und der Luft ausgesetzt, nimmt sie Sauerstoff auf und verwandelt sich in phosphorige Säure. Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt die Säure zu Phosphorwasserstoff. Obgleich sie die Gruppe Hydroxyl, HO, zweimal enthält, lässt sich in ihr doch nur ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzen, was indessen kaum auffallend ist, da sie als Dihydroxylphosphin, $P\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases}$, aufzufassen ist, oder als Derivat eines schwach basischen Körpers, welcher durch den Eintritt des Sauerstoffes zu einer schwachen Säure geworden ist. Sie bildet eine Reihe von Salzen, die Hypophosphite oder unterphosphorigsaure Salze genannt werden. Die meisten sind in Wasser und einige auch in Alkohol löslich und krystallisirbar. Im trockenen Zustande sind sie an der Luft unveränderlich und lassen sich mit Wasser ohne Zersetzung kochen, wenn die Luft abgehalten wird; bei Luftzutritt aber nehmen sie Sauerstoff auf und gehen in phosphorigsaure Salze über. Sie haben, wie die freie Säure, stark reducirende Eigenschaften und geben mit den Lösungen von Gold, Silber und Quecksilber dieselben Reactionen.

Phosphortrioxyd, P_2O_3.

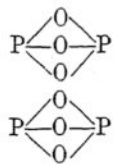
Schon 1777 zeigte Sage, dass sich bei langsamer Verbrennung des Phosphors ein anderer Körper bildet als bei der raschen, und Lavoisier erklärte dieses durch die Annahme, dass dabei eine niedere Oxydationsstufe entstehe. Um Phosphortrioxyd darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine Glasröhre, Fig. 198, die bei *a* in eine Spitze ausgezogen ist und lässt mittelst eines Aspirators einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Wird nun der Phosphor gelinde erhitzt, so verbrennt er mit grünlicher Flamme und Phosphortrioxyd setzt sich im kälteren Theile

Fig. 198.



als weisses, amorphes, leicht flüchtiges Pulver ab, welches knoblauchartig riecht, sich am Lichte roth färbt und an der Luft entzündet, was von einer Beimischung von fein vertheiltem Phosphor herrührt[1]). Uebergiesst man Phosphortrioxyd mit Wasser, so tritt starke Erhitzung ein, und scheidet sich ein rothgelber bis rother, amorpher Körper ab, den man früher für amorphen Phosphor hielt und von dem weiter unten die Rede ist. Die Lösung enthält neben unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure viel phosphorige Säure, weshalb man früher das Trioxyd für das Anhydrid der letzteren ansah.

Löst man das Trioxyd vorsichtig in kaltem Wasser, so erhält man eine goldgelbe Lösung, welche alle Eigenschaften von Le Verrier's „phosphorsaurem Phosphoroxyd" zeigt, und aus der sich beim Erwärmen gelbes Celloïd abscheidet, das man durch Dialyse von anderen vorhandenen Phosphorverbindungen trennen kann; seine einfachste Formel ist P_2O_3, die Molecularformel aber jedenfalls ein Vielfaches, P_4O_6, die Constitution muss demnach sein:



Die Lösung, welche vollkommen neutral ist, wird durch Salze oder Säuren coagulirt[2]).

Der bei Zersetzung des Trioxydes mit Wasser auftretende Körper enthält neben Sauerstoff wechselnde Mengen von Wasserstoff; eine ähnliche Verbindung erhielt Gautier durch Zersetzung von Phosphordijodid mit Wasser; er giebt ihm die Formel P_5OH_3[3]). Vielleicht sind diese Verbindungen aus festem Phosphorwasserstoff, $(P_4H_2)_n$, durch Sauerstoffsubstitution entstanden und bilden eine Reihe, deren Endglied Phosphoroxyd, $(P_4O)_n$, ist (Reinitzer).

Phosphorige Säure, H_3PO_3.

(367) Dieselbe entsteht, neben Unterphosphorsäure und Phosphorsäure, bei der Oxydation des Phosphors an feuchter Luft.

Um reine phosphorige Säure darzustellen, muss man, wie dies Davy 1812 zuerst that, Phosphortrichlorid mit Wasser zersetzen:

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl.$$

Hierzu ist es aber nicht nöthig, das reine Trichlorid darzustellen, sondern man leitet Chlor auf geschmolzenen Phosphor, der mit Wasser bedeckt ist, wobei das zuerst gebildete Phosphortrichlorid sich mit dem

[1]) Cowper und Lewes, Journ. Chem. Soc. 1884, **1**, 10. — [2]) Reinitzer, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1884. — [3]) Compt. rend. **76**, 48.

Wasser augenblicklich, wie oben angegeben, umsetzt. Mit dem Einleiten des Chlors muss man aufhören, ehe aller Phosphor verschwunden, da sonst das Chlor die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiren würde, was übrigens auch bei einem Ueberschusse von Phosphor nie ganz zu vermeiden ist.

Wenn man die Lösung eindampft, bis der Rückstand die Temperatur von 180° hat, so bildet sich eine dickflüssige Masse, die nach dem Erkalten mehr oder weniger rasch zu Krystallen erstarrt, welche bei 70,1° schmelzen[1]). Die phosphorige Säure hat einen scharfen, knoblauchartigen Geschmack, zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfliesst. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Lässt man Phosphorpentachlorid auf die Säure einwirken, so entsteht wieder Phosphortrichlorid[2]), welche demnach das Chlorid der phosphorigen Säure ist (§. 179):

$$P(OH)_3 + 3\,PCl_5 = PCl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,HCl.$$

Die wässerige Lösung der phosphorigen Säure absorbirt langsam Sauerstoff aus der Luft, und mit frei werdendem Wasserstoff in Berührung wird dieselbe zu Phosphorwasserstoff reducirt, gegen Lösungen von Gold, Silber und Quecksilber verhält sie sich wie die unterphosphorige Saure.

Die Constitutionsformel ist wahrscheinlich $OPH(OH)_2$. Hiernach ist dieselbe von der Phosphorsäure, $PO\langle^{OH}_{OH}_{OH}$, ableitbar, in welcher eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff substituirt ist: $O{=}P\langle^{H}_{OH}_{OH}$. Diese Formel ist im Einklang mit der Basicität der Säure, da sich, den zwei Hydroxylgruppen entsprechend, zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzen lassen. Das dritte Wasserstoffatom in der phosphorigen Säure ist indess durch organische Radicale ersetzbar, ein solcher Aether ist das Aethylphosphit, $P(OC_2H_5)_3$, welcher unzersetzt flüchtig ist. Die in Wasser löslichen Salze der phosphorigen Säure, Phosphite, schmecken scharf und knoblauchartig. Auf Salzlösungen der edlen Metalle wirken sie wie die Hypophosphite, von welchen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie mit Baryt und Kalkwasser Fällungen geben.

Durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Schwefeltrioxyd erhielt Adie[3]) eine Doppelsäure von der Zusammensetzung $H_3PO_4 . 3\,SO_3$ als zähe, rauchende Flüssigkeit.

---

[1]) J. Thomson, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 996. — [2]) Geuther, Journ. prakt. Chemie [2] 8, 359. — [3]) Chem. Soc. Journ. 1891, S. 220.

Phosphortetroxyd, P_2O_4.

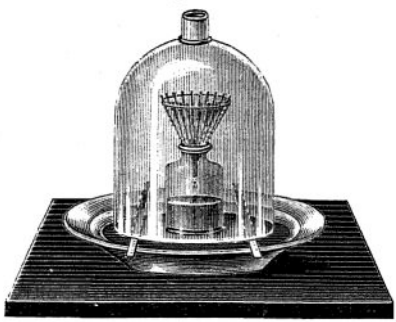
(368) Diese Verbindung wird aus dem Gemisch von Oxyden, welche bei der Verbrennung des Phosphors bei ungenügendem Luftzutritt resultiren, durch Erhitzen auf 290° in einer zugeschmolzenen Röhre dargestellt. Phosphortetroxyd verflüchtigt sich hierbei und condensirt sich an den kälteren Theilen der Röhre in Form von klaren, durchsichtigen Krystallen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Es kann auch aus Phosphoroxyd durch Erhitzen desselben auf 440° dargestellt werden. Das Phosphortetroxyd ist eine sehr hygroskopische Substanz, welche in Wasser unter Wärmeentwickelung und Bildung einer stark sauren Flüssigkeit löslich ist; dieselbe wird durch Kochen nicht verändert und reducirt Mercurichlorid zu Mercurochlorid und giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher sich bald schwärzt. Die Lösung entfärbt Kaliumpermanganat nur wenig und liefert beim Verdampfen im Vacuum einen farblosen, syrupsartigen Rückstand, welche phosphorige Säure und Phosphorsäure enthält.

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$.

(369) Mit diesem Namen oder als phosphatische Säure hat man das Oxydationsproduct des Phosphors bezeichnet, welches man nach Pelletier auf folgende Weise erhält. Eine Anzahl von Glasröhren *a b*, Fig. 199, welche bei *b* zu einer Spitze ausgezogen sind, bringt man in einen Glastrichter, steckt in jedes eine Phosphorstange und setzt den Trichter auf eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, worauf man eine oben offene Glasglocke darüber stülpt (Fig. 200). Man erhält so

Fig. 199.

Fig. 200.



eine syrupsdicke Lösung des Oxydationsproductes, welches nach Thénard und Dulong eine constante Zusammensetzung hat. Fourcroy und Vauquelin stellten Salze der phosphatischen Säure dar, welche von einigen Chemikern als eine Verbindung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure betrachtet wurde, während sie nach Pagels

nur ein Gemisch derselben ist[1]). Diese Ansicht wurde allgemein angenommen, bis Salzer zeigte, dass das Product ausser denselben noch Unterphosphorsäure enthält[2]). Indem man zur sauren Flüssigkeit Natriumacetat setzt, oder sie in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Natron neutralisirt und den anderen zusetzt, erhält man das schwer lösliche, saure Natriumhypophosphat, $H_2Na_2P_2O_6$, dessen Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag von Bleihypophosphat, $Pb_2P_2O_6$, giebt, aus dem man mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure erhält. Besser gewinnt man sie, indem man zur Lösung des Natriumsalzes etwas Salzsäure und Baryumchlorid setzt; nach ein bis zwei Tagen krystallisirt saures Baryumhypophosphat, $H_2BaP_2O_6 + 2H_2O$, aus, welches man mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die so erhaltene Lösung ist geruchlos und schmeckt rein sauer; man kann sie nicht ohne Zersetzung der Säure concentriren, da dieselbe schon beim freiwilligen Verdampfen unter Aufnahme von Wasser in Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure zerfällt, was auch beim längeren Aufbewahren der Lösung stattfindet:

$$2\,O\!<\!\begin{matrix}PO(OH)_2\\P(OH)_2\end{matrix} + H_2O = O\!<\!\begin{matrix}PO(OH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix} + 2\,P(OH)_3.$$

Goldchlorid und Quecksilberchlorid wurden von Unterphosphorsäure weder gefällt noch reducirt; mit Silbernitrat giebt sie einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Sie reducirt Kaliumpermanganat erst beim Erwärmen der Lösung, während unterphosphorige Säure es schon in der Kälte thut, phosphorige Säure aber nur nach längerem Kochen.

Unterphosphorsäure entsteht auch beim Kochen von Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat, neben Phosphorsäure, phosphoriger Säure und Ammoniak[3]). Statt des Kupfernitrates kann man auch eine salpetersäurehaltige Lösung von Silbernitrat anwenden; erwärmt man dieselbe mit Phosphor, so tritt eine heftige Reaction ein, und aus der erhaltenen Lösung fällt, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz aus, welches sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet[4]).

Die Unterphosphorsäure ist vierbasisch und ist ihre Constitution wahrscheinlich:

$$\begin{matrix}PO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\|\\PO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix}$$

[1]) Journ. prakt. Chem. **69**, 24. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 222; **194**, 28; **211**, 1. — [3]) Corne, Jahresb. 1882, S. 946. — [4]) Philipp, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 749.

Hypophosphate. Die Unterphosphorsäure bildet beständige Salze, welche meistens gut krystallisiren; so kennt man folgende Natriumsalze:

Normales Natriumhypophosphat,	$Na_4P_2O_6$	$+ 10H_2O$,
Einfachsaures Natriumhypophosphat,	$HNa_3P_2O_6$	$+ 9H_2O$,
Zweifachsaures Natriumhypophosphat,	$H_2Na_2P_2O_6$	$+ 6H_2O$,
Dreifachsaures Natriumhypophosphat,	$H_3NaP_2O_6$	$+ 2H_2O$.

Ausserdem existirt noch das Salz $H_3Na_5(P_2O_6)_2 + 20H_2O$, das wohl eine Verbindung der zwei ersten sauren Salze ist.

Das oben erwähnte Silberhypophosphat, $Ag_4P_2O_6$, verwandelt sich beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen in ein Gemisch von Silber und Silbermetaphosphat:

$$Ag_4P_2O_6 = 2Ag + 2AgPO_3.$$

Phosphorpentoxyd, P_2O_5.

(370) Die weissen, dichten Rauchwolken, welche entstehen, wenn Phosphor an der Luft verbrennt, bestehen aus diesem Oxyd; verbrennt man Phosphorstückchen auf einem Teller, welcher mit einer Glasglocke bedeckt ist, so verdichten sich die Wolken an der Seite der Glocke und dem Teller als ein weisses, flockiges Pulver, während der am Verbrennungsorte zurückgebliebene Theil eine glasige Masse bildet. Die reine Verbindung ist vollkommen farblos und geruchlos; wenn sie nach Knoblauch riecht, so enthält sie Trioxyd, und wenn sie eine gelbliche oder röthliche Farbe hat, so ist ihr amorpher Phosphor oder Phosphoroxyd beigemischt.

Sie lässt sich leicht durch Erhitzen in einem Probirröhrchen verflüchtigen [1]) und sublimirt in Krystallen [2]). Wie Hautefeuille und Perrey [3]) fanden, ist das gewöhnliche Phosphorpentoxyd ein Gemisch des krystallisirten mit einer amorphen Modification, welche, wie auch das erwähnte glasige Oxyd, polymer mit dem ersteren ist. Die daraus durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind durchsichtig, stark lichtbrechend und gehören dem monoklinen Systeme an; sie treten entweder einzeln auf oder sind in Krusten und zu schneeartigen Flocken gruppirt. Bei 250°, wo ihre Dampfspannung 700 mm ist, verflüchtigen sie sich rasch in einem Gasstrome, aber erhitzt man wenig höher, so vermindert sich die Tension auf wenige Millimeter, indem sich die Verbindung polymerisirt und nun sehr langsam sublimirt.

Phosphorpentoxyd ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu Metaphosphorsäure:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

---

[1]) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **113**, 240. — [2]) Weber, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 804. — [3]) Compt. rend. **99**, 33.

In Wasser löst sich das krystallisirte Oxyd mit zischendem Geräusche und heftigem Erhitzen, indem 44580 *Wärmeeinheiten* frei werden.

Das pulverförmige, amorphe Oxyd bildet sich leicht, wenn man das krystallisirte durch den Dampf von siedendem Schwefel erhitzt. Mit Wasser zusammengebracht bildet es gallertartige Klümpchen, welche sich langsam lösen, wobei 41 320 Wärmeeinheiten entbunden werden, woraus hervorgeht, dass bei seiner Bildung Wärmeentwickelung stattfindet.

Die glasige Modification entsteht beim Erhitzen bei schwacher Rothgluth; beim Erkalten zerspringt sie unter Geräusch und Licht-

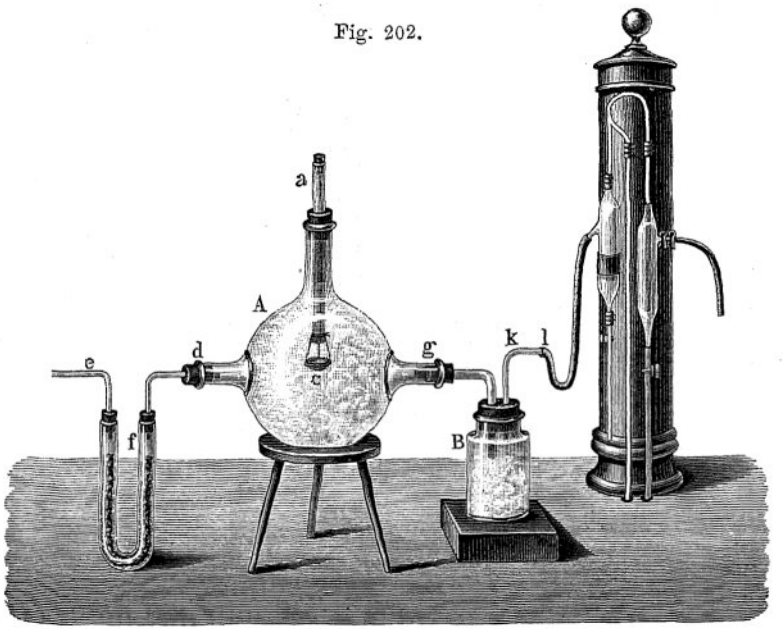
Fig. 201.

entwickelung; bei lebhafter Rothgluth sublimirt sie als krystallisirtes Oxyd; in Wasser löst sie sich nur langsam auf.

Phosphorpentoxyd wird im Laboratorium häufig als Trockenmittel benutzt, namentlich um Gasen und manchen Flüssigkeiten die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entziehen. Wegen seiner starken Anziehung zu Wasser entzieht es vielen sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen die Elemente des Wassers, und man gebraucht es daher zur Darstellung des Stickstoffpentoxydes und anderer Verbindungen.

Um es in grösserer Menge darzustellen, benutzt man am besten den von v. Grabowski angegebenen Apparat[1]), Fig. 201. Derselbe besteht aus einem Cylinder *a* aus Eisenblech, welcher ungefähr 0,35 m hoch und 0,3 m weit ist und einen Deckel hat, in den ein kleiner, gebogener Kamin *b* eingesetzt ist, der einen Durchmesser von 25 mm besitzt und durch einen durchbohrten Kork verengt werden kann. Der Cylinder wird an einem Dreifuss aufgehangen und steht in einem aus Eisenblech bestehenden Kegel *h*, dessen weite Oeffnung in den Hals der Flasche *g* eingepasst ist. Im Mittelpunkte des Cylinders befindet sich ein Kupferschälchen *d*, welches an einer Eisenstange befestigt ist und in dem der Phosphor verbrannt wird.

Fig. 202.



Beim Beginn der Operation wird das Kupferschälchen erhitzt und der trockene Phosphor mit einer Zange allmälig eingetragen, indem man den heissen Löffel, am Pfropfen *e* fassend, der Tubulatur nähert, ein Stückchen Phosphor einträgt und den Löffel an seinen Platz zurückbringt. Den Luftzug und die Erneuerung der von Sauerstoff befreiten Luft regelt man durch Lüftung des Korkes und Wegnahme des Brettchens *i*, auf dem die Flasche steht.

Handelt es sich um die Darstellung kleiner Mengen, so benutzt man den in Fig. 202 dargestellten Apparat. Durch den grossen, dreihalsigen Kolben leitet man trockene Luft, welche man mit der Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 136, 119.

luftpumpe durchsaugt, oder noch besser treibt man durch die mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltende Trockenröhre *f* einen kräftigen Luftstrom mit einem Blasebalg, und wirft dann durch die Röhre *a* von Zeit zu Zeit Phosphorstückchen in das Schälchen, welche man durch einen heissen Draht entzünden kann. Das Phosphorpentoxyd bleibt zum Theil im Kolben zurück und zum Theil sammelt es sich in der Flasche *B* an.

Phosphorsäure.

(371) Die Geschichte dieser Säure ist von grossem Interesse für die Entwickelung der chemischen Theorien. Unter dem Capitel Phosphor ist schon Verschiedenes darüber berichtet worden, und diesem möge das Folgende beigefügt werden.

Im Jahre 1746 beobachtete Marggraf, dass sich beim Versetzen von schmelzbarem Urinsalz, $(NH_4)HNaPO_4$, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber eine „gelbe, silberhaltige Farbe" niederschlägt. Später wurde beobachtet, dass andere phosphorsaure Salze, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, dieselbe Reaction geben; aber Clark fand 1828, dass beim Glühen und nachherigen Lösen im Wasser, auf Zusatz von salpetersaurem Silber, ein weisser Niederschlag entstand. Er unterschied deshalb die in dem geglühten Salze enthaltene Säure von der gewöhnlichen und nannte sie Pyrophosphorsäure, und Gay-Lussac zeigte 1829, dass man die so veränderte Säure in andere Verbindungen überführen kann, ohne ihre Eigenthümlichkeit zu ändern. Schon vorher (1826) hatten Engelhart und Berzelius gefunden, dass eine frisch bereitete Lösung vorher geglühter Phosphorsäure in einer Lösung von Eiweiss einen Niederschlag erzeugt, welcher aber nicht auftritt, wenn die Säurelösung längere Zeit gestanden hat. Diese und ähnliche Beobachtungen führten zu dem Schlusse, dass die Phosphorsäure, worunter man damals natürlich das Pentoxyd verstand, in verschiedenen allotropen Zuständen auftreten könne.

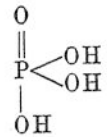
Licht in diese Sache brachten erst die klassischen Untersuchungen von Thomson Graham[1]), welcher zunächst nachwies, dass ausser der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure noch eine dritte Modification, die Metaphosphorsäure, existirt, und dass es gerade diese ist, durch welche Eiweiss gefällt wird. Er zeigte dann, dass die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, wenn sie mit einer Base gesättigt sind, auf dasselbe Gewicht von Pentoxyd dreimal, und die pyrophosphorsauren Salze zweimal soviel davon enthalten, als die Salze der Metaphosphorsäure, und dass ferner, wenn man aus den Salzen die verschiedenen „Säurehydrate" abscheidet, diese ebenfalls verschiedene

[1]) Phil. Trans. 1853, **2**, 253.

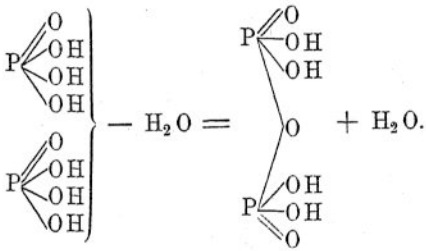
Mengen von Wasser enthalten. Die Zusammensetzung der freien Säuren ist demnach:

	Aeltere Anschauung	Neuere Anschauung
Gewöhnliche oder Orthophosphorsäure	$P_2O_5 + 3H_2O$	H_3PO_4,
Pyrophosphorsäure	$P_2O_5 + 2H_2O$	$H_4P_2O_7$,
Metaphosphorsäure	$P_2O_5 + H_2O$	HPO_3.

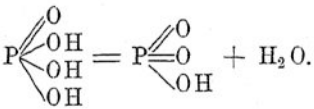
Die Constitution der Orthophosphorsäure wird durch die Formel:



ausgedrückt. Die Pyrophosphorsäure entsteht aus zwei Molekeln Orthophosphorsäure durch Austritt von einer Molekel Wasser:



Die Metaphosphorsäure bildet sich aus der Orthophosphorsäure durch Austritt von einer Molekel Wasser:



Orthophosphorsäure, H_3PO_4.

(372) Um diese Säure darzustellen, erhitzt man rothen Phosphor mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure; die Oxydation geht ruhig und rasch von statten. Sobald sich aller Phosphor gelöst hat, dampft man in einer Porcellanschale ein und versetzt die heisse, concentrirte Lösung wiederholt mit Salpetersäure, um etwa vorhandene phosphorige Säure weiter zu oxydiren. Wenn auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entwickelt werden, so ist die Operation beendet und man dampft dann ein, um die Salpetersäure zu entfernen (v. Schrötter). Früher benutzte man statt des amorphen den gewöhnlichen Phosphor, welcher von Salpetersäure viel langsamer angegriffen wird, als die andere Modification, was darin seinen Grund hat, dass er beim Erhitzen schmilzt und alsdann der Säure nur wenig Oberfläche darbietet, während der fein vertheilte, rothe Phosphor nicht

schmilzt und mit der Säure in inniger Berührung bleibt. Ausserdem muss man bei der Anwendung des gewöhnlichen Phosphors eine schwächere Säure gebrauchen, da eine starke den Phosphor entzündet und eine Explosion stattfinden kann.

Bei der Darstellung der Jodwasserstoffsäure aus Jod und Phosphor (§. 110, S. 221) erhält man einen Rückstand, welcher neben wenig Jodwasserstoff Phosphorsäure und phosphorige Säure enthält. Um daraus reine Phosphorsäure zu gewinnen, erhitzt man die Flüssigkeit mit wenig rauchender Salpetersäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Jod ab, setzt dann mehr Salpetersäure hinzu, um die phosphorige Säure zu oxydiren und dampft zur Syrupsdicke ein. Die erhaltene Säure ist, selbst wenn der Phosphor Spuren von Arsen und Schwefel enthielt, frei von Arsensäure, Schwefelsäure und Jod (Mich. Pettenkofer).

Im Grossen stellt man die Phosphorsäure aus Knochenasche dar, welche der Hauptsache nach aus Tricalciumphosphat mit wenig Magnesiumphosphat besteht, und die man mit Schwefelsäure zersetzt. Nach Liebig nimmt man gleiche Theile beider, verdünnt die Schwefelsäure mit ihrem zehnfachen Gewichte Wassers und digerirt längere Zeit; dann seiht man die Lösung durch Leinen und dampft das Filtrat stark ein. Auf Zusatz von starker Schwefelsäure fällt der noch in Lösung enthaltene Kalk als Gyps aus, von dem man abgiesst und die Flüssigkeit durch Abdampfen bis zum Glühen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Der Rückstand ist frei von Kalk und Schwefelsäure, enthält aber Magnesia, welche nur schwierig zu entfernen ist.

Eine reine Säure erhält man aus Knochenasche, wenn man dieselbe in möglichst wenig Salpetersäure löst und zu der heissen Flüssigkeit eine Lösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) setzt. Der Niederschlag von Bleiphosphat wird mit der Flüssigkeit längere Zeit erwärmt, um mit niedergerissenes Calciumphosphat zu zersetzen, dann gut mit Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Berzelius wendet zur Zersetzung des Bleisalzes verdünnte Schwefelsäure an, entfernt den Ueberschuss durch Glühen des abgedampften Filtrates, welches dann in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff von dem noch darin enthaltenen Blei befreit wird.

Man kann auch die Knochenasche in dem gleichen Gewicht von Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,18, die mit vier Theilen Wasser verdünnt ist, auflösen, und der klaren Lösung $1^1/_2$ Theile trockenes Natriumsulfat zusetzen, wodurch Gyps gefällt wird, welchen man abfiltrirt. Die siedende Lösung neutralisirt man mit Soda, filtrirt dann wieder, um ausgefälltes Calciumcarbonat zu entfernen und fällt mit Baryumchlorid. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Baryumsulfat und Phosphat ist, wird gewaschen und mit einem Theile Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,71 zersetzt (Neustadt).

Die käufliche Phosphorsäure kann Arsensäure enthalten, welche aus der Schwefelsäure oder Salzsäure stammt. Um das Arsen zu ent-

fernen, löst man die Säure in Wasser und leitet Schwefeldioxyd durch die warme Lösung, wodurch die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird. Dann erhitzt man die Lösung, um das aufgelöste Schwefeldioxyd zu entfernen und leitet nun Schwefelwasserstoff ein, wodurch das Arsen vollständig als Trisulfid gefällt wird.

(373) Die Phosphorsäure ist äusserst leicht löslich in Wasser, hat einen angenehmen, rein sauren Geschmack und ist vollständig geruchlos. Dampft man sie ein, so erhält man einen dicken Syrup, der sich mit der Zeit in eine krystallinische Masse verwandelt. Fügt man aber zu frisch bereiteter syrupsdicker Säure etwas krystallisirte Säure, so beginnt die Krystallisation augenblicklich und schreitet rasch durch die Masse fort. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und bilden vier- und sechsseitige zugespitzte Säulen, die bei 41,75° schmelzen. In Gegenwart von wenig Wasser bildet sich das Hydrat, $2\,H_3PO_4 + H_2O$, welches in flachen, schiefen Prismen krystallisirt, die bei 27° schmelzen. Die käufliche Phosphorsäure ist ein Gemisch dieser Verbindung mit der wasserfreien Säure [1]). Letztere kann bis 100° ohne Veränderung erhitzt werden, über diese Temperatur hinaus aber giebt sie Wasser ab und geht bei 213° fast vollständig in Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, über. Diese verwandelt sich beim Glühen unter weiterem Verluste von Wasser in Metaphosphorsäure, HPO_3. Die folgende Tabelle giebt das specifische Gewicht der wässerigen Lösungen der Orthophosphorsäure, welche als Pentoxyd berechnet ist [2]):

Specifisches Gewicht	Procente P_2O_5	Specifisches Gewicht	Procente P_2O_5	Specifisches Gewicht	Procente P_2O_5
1,508	49,60	1,328	36,15	1,144	17,89
1,492	48,41	1,315	34,82	1,136	16,95
1,476	47,10	1,302	33,49	1,124	15,64
1,464	45,63	1,293	32,71	1,113	14,33
1,453	45,38	1,285	31,94	1,109	13,25
1,442	44,13	1,276	31,03	1,095	12,18
1,434	43,95	1,268	30,13	1,081	10,44
1,426	43,28	1,257	29,16	1,073	9,53
1,418	42,61	1,247	28,24	1,066	8,62
1,401	41,60	1,236	27,30	1,056	7,39
1,392	40,86	1,226	26,36	1,047	6,17
1,384	40,12	1,211	24,79	1,031	4,15
1,376	39,66	1,197	23,23	1,022	3,03
1,369	39,21	1,185	22,07	1,014	1,91
1,356	38,00	1,173	20,91	1,006	0,79
1,347	37,37	1,162	19,73		
1,339	36,74	1,153	18,81		

[1]) Joly, Compt. rend. **100**, 447. — [2]) John Watts, Chem. News **12**, 160.

(374) Orthophosphate. Die Orthophosphorsäure ist dreibasisch; von ihren normalen Salzen sind die der Alkalimetalle mit Ausnahme des Lithiumsalzes in Wasser leicht löslich, und diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Die in Wasser unlöslichen, normalen Orthophosphate sind meistens leicht löslich in verdünnten Säuren, welche sie in lösliche, saure Orthophosphate überführen.

Die einfach sauren Orthophosphate bilden sich leicht aus den normalen durch Einwirkung schwacher Säuren, selbst Kohlendioxyd bewirkt diese Umwandlung; leitet man dieses Gas durch eine Lösung von Trinatriumphosphat, Na_3PO_4, so findet folgende Reaction statt:

$$Na_3PO_4 + H_2O + CO_2 = HNa_2PO_4 + HNaCO_3.$$

Man erhält, neben saurem Natriumcarbonat, das einfach saure Natriumphosphat oder das phosphorsaure Natron des Handels. Dieses Salz, das seiner Constitution nach als ein saures aufzufassen ist, hat eine schwach alkalische Reaction und lässt sich, ähnlich wie andere in Wasser lösliche einfach saure Orthophosphate leicht erhalten, wenn man Phosphorsäure mit einer Lösung von Soda versetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Die einfach sauren Orthophosphate geben beim Erhitzen Wasser ab und verwandeln sich in Pyrophosphate.

Die zweifach sauren Orthophosphate sind in Wasser löslich und reagiren schwach sauer; das Kaliumsalz, KH_2PO_4, bildet grosse Krystalle und kann auf 400^0 erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Bei einer höheren Temperatur jedoch wird es unter Abgabe von Wasser in Kaliummetaphosphat, KPO_3, verwandelt.

Die Orthophosphate können leicht durch folgende Reactionen erkannt werden. Die normalen sowie die sauren Salze geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, Ag_3PO_4:

$$Na_3PO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3\,NaNO_4,$$
$$HNa_2PO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2\,NaNO_3 + HNO_3,$$
$$H_2NaPO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + NaNO_3 + 2\,HNO_3.$$

Man hat also hier die eigenthümliche Erscheinung, dass man durch Vermischen einer alkalischen und einer neutralen Lösung eine stark sauer reagirende Flüssigkeit erhält.

Versetzt man die Lösung eines Orthophosphates mit einer Lösung von Salmiak, Ammoniak und Magnesiumsulfat, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher die Formel $(NH_4)MgPO_4 + 6\,H_2O$ hat. Um in einem in Wasser unlöslichen Körper Orthophosphorsäure nachzuweisen, löst man ihn in verdünnter Salpetersäure und setzt zu der Flüssigkeit einen Ueberschuss einer Lösung von Molybdänsäure in Salpetersäure. Wenn Phosphorsäure vorhanden war, so scheidet sich beim gelinden Erwärmen ein dichter, gelber Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $14\,MoO_3 + (NH_4)_3PO_4 + H_2O$ entspricht (F. L. Sonnenschein).

Metaphosphorsäure, HPO_3.

(375) Diese Modification der Phosphorsäure wurde von Graham 1833 entdeckt und entsteht stets, wenn man eine Lösung von Phosphorsäure so lange erhitzt, bis der Rückstand weiter kein Wasser abgiebt. Die so erhaltene Säure gesteht beim Erkalten zu einer weichen, klebrigen Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst. Die im Handel vorkommende glasige Phosphorsäure ist natronhaltige Metasäure[1]). Metaphosphorsäure entsteht auch, wenn man krystallisirte phosphorige Säure mit Brom in einem zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt (Gustavson):

$$H_3PO_3 + Br_2 = HPO_3 + 2HBr.$$

Lässt man Phosphorpentoxyd an der Luft zerfliessen oder löst es in kaltem Wasser auf, so bildet sich ebenfalls zunächst Metaphosphorsäure, deren wässerige Lösung beim Stehen langsam, beim Erhitzen aber rasch in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht, ohne dass sich als Zwischenstufe Pyrophosphorsäure bildet (Graham). Die Metaphosphorsäure ist erst bei starker Rothgluth flüchtig und zersetzt beim Erhitzen mit Sulfaten dieselben, da die Schwefelsäure, obwohl sie eine stärkere Säure ist als die Phosphorsäure, leichter flüchtig ist als die letztere.

Eine wässerige Lösung der Metaphosphorsäure erhält man auch, wenn man das weisse Bleisalz in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der freien Säure unterscheidet sich von denen der zwei anderen Modificationen dadurch, dass sie in Lösungen von Calciumchlorid, Baryumchlorid und Eiweiss weisse Niederschläge erzeugt.

(376) Metaphosphate. Die Salze der Metaphosphorsäure entstehen, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit einer Base zusammenbringt oder die zweifach sauren Phosphate erhitzt:

$$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O.$$

Sie existiren in fünf verschiedenen Modificationen[2]).

Monometaphosphate. Von diesen sind nur die Salze der Alkalien bekannt; dieselben sind in Wasser unlöslich. Das Kaliumsalz bildet sich, wenn das zweifach saure Kaliumorthophosphat oder irgend ein anderes Kaliummetaphosphat zum Glühen erhitzt wird. Die Monometaphosphate unterscheiden sich von den anderen Modificationen dadurch, dass sie keine Doppelsalze bilden (Fleitmann).

Dimetaphosphate. Diese Salze entstehen, wenn man die Oxyde des Zinks, Mangans oder Kupfers mit überschüssiger Phosphorsäure

---

[1]) Brescius, Zeitschr. analyt. Chem. 6, 187. — [2]) Maddrell, Mem. Chem. Soc. 3, 373.

auf 316° (Maddrell) oder auf 350° (Fleitmann) erhitzt. Zersetzt man das Kupfersalz mit Schwefelkalium, so erhält man das lösliche Kaliumdimetaphosphat, $K_2P_2O_6$, und bei Anwendung von Schwefelnatrium das ebenfalls in Wasser lösliche Natriumdimetaphosphat. Ausser den Dimetaphosphaten, die nur ein Metall enthalten, kennt man Doppelsalze, wie $CuK_2(P_2O_6)_2$ und ähnliche. Nur die Dimetaphosphate der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser und krystallisirbar; die übrigen sind unlöslich oder sehr schwer löslich (Fleitmann).

Trimetaphosphate. Das Natriumsalz, $Na_3P_3O_9$, entsteht neben dem Monometaphosphat, wenn man Phosphorsalz, $(NH_4)HNaPO_4$, so lange mässig erhitzt, bis die anfangs teigartige Masse krystallinisch wird (Lindbom). Aus demselben können durch Wechselzersetzung andere Trimetaphosphate dargestellt werden, welche alle in Wasser löslich sind. Sie bilden Doppelsalze, wie $NaBaP_3O_9$ (Fleitmann und Henneberg).

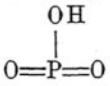
Tetrametaphosphate. Das Bleisalz, $Pb_2P_4O_{12}$, wird erhalten, wenn man Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure auf etwa 300° erhitzt. Zersetzt man dasselbe mit Natriumsulfid, so erhält man das Natriumsalz, welches, wie die Tetrametaphosphate der anderen Alkalimetalle, nicht krystallisirt, mit wenig Wasser eine zähe, kautschukähnliche Masse bildet und sich in mehr Wasser zu einer schleimigen, nicht filtrirbaren Flüssigkeit auflöst, welche mit den löslichen Salzen der Erdalkalimetalle elastische Niederschläge giebt. Schmilzt man Natriumdimetaphosphat mit Kupferdimetaphosphat zusammen und lässt langsam erkalten, so erhält man das Doppelsalz $CuNa_2P_4O_{12}$ (Fleitmann und Henneberg).

Hexametaphosphate. Das Natriumsalz, $Na_6P_6O_{18}$, bildet sich, wenn man geschmolzenes Natriummetaphosphat langsam erkalten lässt; es ist unkrystallisirbar, zerfliesst an der Luft, giebt mit Baryumchlorid einen flockig gallertartigen Niederschlag und mit den Salzen der Schwermetalle gallertartige Niederschläge. Charakteristisch sind die Doppelsalze, wie $Ca_5Na_2(PO_3)_{12}$, $(NaPO_3)_2$, $(CaP_2O_6)_5$.

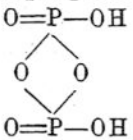
Die in Wasser löslichen Metaphosphate haben eine neutrale oder schwach saure Reaction. Wenn ihre Lösung gekocht wird, so gehen sie in saure Orthophosphate über. Alle Metaphosphate erfahren dieselbe Umwandlung beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Zusammenschmelzen mit einem Alkali.

Die verschiedenen Metaphosphate leiten sich von Säuren ab, welche alle dieselbe Zusammensetzung haben, sich aber, wie die Doppelsalze zeigen, von einander durch ihr Moleculargewicht unterscheiden; solche Verbindungen nennt man polymer. Die Constitution dieser Säuren lässt sich in folgender Weise ausdrücken:

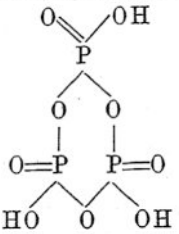
Monometaphosphorsäure



Dimetaphosphorsäure



Trimetaphosphorsäure

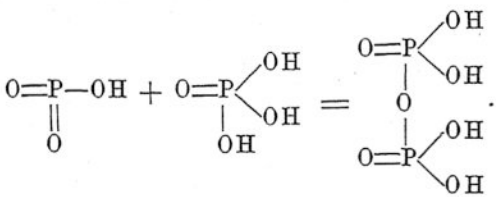


Pyrophosphorsäure oder Diphosphorsäure, $H_4P_2O_7$.

(377) Wenn man das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches saures Dinatriumphosphat, HNa_2PO_4, ist, auf 240° erhitzt, so giebt es Wasser ab und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat (Graham):

$$2\,HNa_2PO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7.$$

Das so erhaltene Salz löst sich in Wasser auf, ohne sich mit demselben wieder zu dem ursprünglichen Salz zu verbinden, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es mit Silbernitrat keine gelbe, sondern eine weisse Fällung giebt, was von Clark im Jahre 1828 zuerst beobachtet wurde [1]). Graham zeigte dann, dass in dem erhitzten Natriumsalz, sowie in dem daraus erhaltenen Silbersalz eine Säure von der Zusammensetzung $H_4P_2O_7$ enthalten ist, welche man im freien Zustande gewinnt, wenn man Orthophosphorsäure längere Zeit auf 213° erhitzt. Pyrophosphorsäure bildet sich auch, wenn man gleiche Molekeln der Ortho- und Metasäure auf dem Wasserbade erwärmt [2]):



Die Pyrophosphorsäure bildet entweder eine weiche, glasartige Masse (Graham) oder undurchsichtige und undeutliche Krystalle (Peligot).

Eine wässerige Lösung der Pyrophosphorsäure erhält man, wenn man das Natriumsalz mit einer Lösung von Bleizucker fällt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die

[1]) Edinburgh Journ. of Science 7, 298. — [2]) Geuther, Journ. prakt. Chem. [2] 8, 359.

Lösung lässt sich ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit aufbewahren, erhitzt man sie aber, so entsteht Orthophosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, dass ihre Lösung mit Silbernitrat einen weissen, erdigen Niederschlag giebt und von der Metaphosphorsäure, dass sie weder in Chlorbaryum noch in einer Eiweisslösung eine Fällung erzeugt.

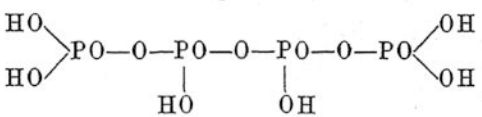
Pyrophosphate oder Diphosphate. Diese Salze entstehen, wie das Natriumsalz, beim Erhitzen der einfach sauren Orthophosphate, und wenn man eine frisch bereitete Lösung der Säure mit einer Base sättigt. Sie treten auf als normale Salze, wie $Na_4P_2O_7$, und als saure Salze, $H_2Na_2P_2O_7$; das erste reagirt alkalisch, das zweite schwach sauer. Die Pyrophosphate der Alkalimetalle sind löslich in Wasser, die anderen sind unlöslich; verschiedene lösen sich aber in überschüssigem Natriumpyrophosphat auf. Die Lösungen der Pyrophosphate bleiben in der Kälte und beim Erhitzen unverändert, aber beim Kochen mit Säuren gehen sie in Orthophosphate über, und dieselbe Veränderung erleiden sie beim Schmelzen mit einem Alkali.

Tetraphosphate. Das Natriumsalz, $Na_6P_4O_{13}$, wurde von Fleitmann und Henneberg durch Zusammenschmelzen von Natriumhexametaphosphat mit dem Pyrophosphat oder Orthophosphat in dem durch folgende Gleichung gegebenen Verhältniss erhalten:

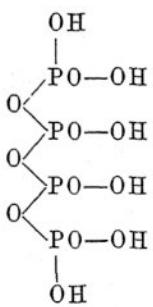
$$Na_6P_6O_{18} + 3\,Na_4P_2O_7 = 3\,Na_6P_4O_{13},$$
$$Na_6P_6O_{18} + 2\,Na_3PO_4 = 2\,Na_6P_4O_{13}.$$

Das so erhaltene Salz lässt sich aus warmem Wasser krystallisiren und giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, $Ag_6P_4O_{13}$, welcher sich nicht in einem Ueberschuss des Natriumsalzes auflöst.

Die Constitution der Tetraphosphorsäure, von welcher nur Salze bekannt sind, lässt sich durch folgende Formel:



oder:



darstellen.

Höchst eigenthümlich sind die physiologischen Wirkungen der löslichen Salze der drei Phosphorsäuren. Spritzt man dieselben in das Blut ein, so findet man, dass Orthophosphate ganz unschädlich sind; die Pyrophosphate dagegen sind tödtliche Gifte, während die Metaphosphate, obgleich ebenfalls giftig, viel schwächer wirken (Gamgee).

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

(378) In den in Wasser löslichen Phosphaten bestimmt man die Phosphorsäure am einfachsten, indem man zu der Lösung ein Gemisch von Salmiak, Magnesiumsulfat und Ammoniak setzt, wodurch ein Niederschlag von $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ entsteht, den man nach längerem Stehen abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) wäscht und nach dem Trocknen durch gelindes Glühen in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, überführt, welches man wägt.

Unlösliche Phosphate müssen erst durch geeignete Reactionen in lösliche übergeführt werden. Sind sie in Salpetersäure löslich, so benutzt man zur Abscheidung der Phosphorsäure die Methode von Sonnenschein, setzt zu der sauren Flüssigkeit eine Lösung von Ammoniummolybdat im Ueberschuss zu und lässt einige Zeit bei gelinder Wärme stehen. Es bildet sich dann der schon erwähnte gelbe Niederschlag (§. 374, S. 565), den man mit der Molybdänlösung auswäscht, in Ammoniak löst und dann die Phosphorsäure wie oben bestimmt.

Hat man Phosphate, welche in Essigsäure löslich sind, zu bestimmen, so fällt man mit Uranacetat, welches einen Niederschlag von Uranphosphat erzeugt, welcher nach dem Glühen die Formel $U_2P_2O_{11}$ hat. Man kann auch das Uranacetat zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure anwenden, da man leicht erkennen kann, wenn der Phosphor vollständig gefällt ist. Bringt man nämlich einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung zusammen, so bringt der geringste Ueberschuss von Uranlösung damit eine braune Fällung hervor.

Metaphosphate und Pyrophosphate müssen zuerst durch geeignete Behandlung in Orthophosphate übergeführt werden. Auch Phosphor, unterphosphorige Säure und phosphorige Säure können ebenfalls in der Form von Phosphorsäure quantitativ bestimmt werden, wenn man sie zuvor mit Salpetersäure oxydirt.

Die Chloride und Bromide der Phosphorsäuren.

(379) In den drei Phosphorsäuren lassen sich, wie bei anderen Oxysäuren, die Hydroxyle durch Chlor und Brom ersetzen, und man erhält so die Oxychloride und Oxybromide dieser Verbindungen.

Phosphoroxychlorid oder Phosphorylchlorid, $POCl_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 76,46.

Diese Verbindung wurde im Jahre 1847 von Wurtz entdeckt, welcher sie erhielt, indem er das Pentachlorid mit der dazu erforderlichen Menge Wasser zersetzte [1]):

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Um sie darzustellen, erhitzt man getrocknete Oxalsäure mit Phosphorpentachlorid [2]):

$$H_2C_2O_4 + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Anstatt Oxalsäure kann man auch Borsäure anwenden, welche sich noch besser dazu eignet:

$$2B(OH)_3 + 3PCl_5 = B_2O_3 + 3POCl_3 + 6HCl.$$

Reines Phosphoroxychlorid lässt sich auch leicht darstellen, wenn man drei Molecüle Pentachlorid mit einem Molecül Pentoxyd erhitzt [3]):

$$P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3.$$

Es entsteht ferner, wenn man vorher geschmolzenes, gepulvertes Kaliumchlorat allmälig zu Phosphortrichlorid setzt, wobei starkes Erhitzen und Aufkochen stattfindet:

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl.$$

Das Ende der Reaction erkennt man leicht daran, dass bei einem Ueberschuss von Kaliumchlorat ein weiterer Zusatz kein Aufkochen mehr zur Folge hat [4]).

Phosphoroxychlorid bildet sich ferner durch Destillation von Phosphorpentoxyd mit Kochsalz [5]):

$$3NaCl + 2P_2O_5 = POCl_3 + 3NaPO_3.$$

Phosphoroxychlorid tritt auch als Nebenproduct bei der Darstellung vieler Säurechloride auf; im Vorhergehenden sind schon verschiedene Beispiele der Art erwähnt worden, und im Folgenden werden noch viele hinzukommen.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 107,2° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 1,7118 hat (Thorpe) und, wenn stark abgekühlt, in nadelförmigen oder blätterigen Krystallen erstarrt, welche bei —1,5° schmelzen (Geuther und Michaelis). Es raucht an der Luft und hat einen sehr stechenden, dem Phosphortrichlorid ähnlichen Geruch. Das specifische Gewicht des Dampfes fand Cahours bei 151° gleich 5,334. In Wasser sinkt das

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **20**, 472. — [2]) Gerhardt, Ann. Chim. Phys. [3] **44**, 102. — [3]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. Pharm. **87**, 290. — [4]) Dervin, Compt. rend. **97**, 576. — [5]) Kolbe u. Lautemann, Ann. Chem. Pharm. **113**, 240.

Oxychlorid unter, löst sich aber dann rasch unter Bildung von Phosphorsäure und Salzsäure:

$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl.$$

Mit mehreren Metallchloriden bildet es krystallisirte Verbindungen. Die Constitution der Verbindung wird durch die Formel:

ausgedrückt.

Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$.

(380) Das Chlorid der Pyrophosphorsäure wurde von Geuther und Michaelis durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Phosphortrichlorid erhalten [1]).

Die Bildung dieses Körpers findet durch eine verwickelte Reaction statt, indem sich ausserdem Stickstoff, Nitrosylchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd bilden. Es ist eine rauchende, farblose Flüssigkeit, welche zwischen 210° bis 215° siedet, aber dabei theilweise in Pentoxyd und gewöhnliches Oxychlorid zerfällt:

$$3P_2O_3Cl_4 = P_2O_5 + 4POCl_3.$$

Es hat bei 7° das specifische Gewicht 1,78, und zersetzt sich heftig mit Wasser, ohne erst darin unterzusinken, wobei keine Pyrophosphorsäure, sondern Orthophosphorsäure entsteht.

Behandelt man es mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Phosphorylchlorid:

$$P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 3POCl_3.$$

Metaphosphorylchlorid, PO_2Cl.

Wenn man Phosphorpentoxyd und Oxychlorid im richtigen Verhältniss auf 200° erhitzt, so erhält man eine sehr dickflüssige Masse, welche die Metaverbindung zu sein scheint (Gustavson):

$$P_2O_5 + POCl_3 = 3PO_2Cl.$$

Phosphoroxybromid oder Phosphorylbromid, $POBr_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 144,08.

(381) Dieser Körper entsteht, wenn man mit wenig Wasser auf Phosphorpentabromid einwirkt, und wird am besten erhalten, wenn

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 766.

man das Pentabromid mit Oxalsäure destillirt (Baudrimont). Es bildet eine grossblätterige Krystallmasse, welche das specifische Gewicht 2,822 hat (Ritter), bei 46° schmilzt und bei 195° siedet. Wasser zerlegt es in Bromwasserstoff und Phosphorsäure.

Phosphorylbromochlorid, $POBrCl_2$.

Volumgewicht des Dampfes = 99,2.

Wenn man Phosphortrichlorid in absoluten Alkohol, $C_2H_5(OH)$, eintropfen lässt, so entsteht zunächst die Verbindung $(C_2H_5O)PCl_2$, welche von Brom in Aethylbromid, C_2H_5Br, und Phosphoroxybromchlorid, PCl_2OBr, zersetzt wird. Letzteres ist eine bei 136° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 0° das specifische Gewicht 2,059 hat (Menschutkin).

Kühlt man die Flüssigkeit ab, so erstarrt sie in blätterigen Krystallen, welche bei 11° schmelzen, und wahrscheinlich isomorph sind mit Phosphorylchlorid und Phosphorylbromid (Geuther und Michaelis).

Phosphor und Schwefel.

(382) Diese beiden Elemente bilden zwei Reihen von Verbindungen, die wesentlich verschieden von einander sind und daher durch die Namen Schwefelphosphide und Phosphorsulfide unterschieden werden sollen. Dieselben sind meist von Berzelius untersucht worden [1]).

Schwefelphosphide. Diese Verbindungen entstehen, wenn man die Elemente unter warmem Wasser zusammenbringt, und existiren in zwei verschiedenen Modificationen.

Schwefeltetraphosphid (Halbschwefelphosphor), SP_4.

Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man ihre Elemente im richtigen Verhältniss unter Wasser zusammenschmilzt, als eine farblose, schwere, ölige und durchsichtige Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur zu feinen Krystallen erstarrt. Sie raucht an der Luft, riecht wie Phosphor, ist sehr leicht entzündlich und kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt werden. Erhitzt man die Flüssigkeit mit wasserfreiem Natriumcarbonat, so geht sie in eine feste Modification über, welche ein tief zinnoberrothes Pulver bildet, das, in einem Strome von Wasserstoff erhitzt, sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigt und wieder als farblose Flüssigkeit verdichtet.

---

[1]) Pogg. Ann. 59, 76, 463, 593.

Schwefeldiphosphid (Einfach-Schwefelphosphor), SP_2.

Um diesen Körper darzustellen, schmilzt man Schwefel mit dem doppelten Gewichte Phosphors unter Wasser. Es ist eine gelbe, dicke, widrig riechende Flüssigkeit, welche bei Abschluss von Sauerstoff destillirt werden kann. Sie raucht an der Luft, leuchtet im Dunklen und erstarrt in der Kälte zu einer aus kleinen Krystallen bestehenden Masse. Erhitzt man die flüssige Verbindung mit gefälltem und erhitztem Mangansulfid, so bildet sich eine gelbgrüne Verbindung beider, welche durch Salzsäure zersetzt wird, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und Manganchlorid in Lösung geht, während sich die feste Modification des Schwefeldiphosphides als ein rothgelbes, geruchloses Pulver abscheidet, welches leicht entzündlich ist und, bei Luftabschluss erhitzt, wieder in die flüssige Verbindung übergeht.

Die beiden flüssigen Schwefelphosphide lösen Schwefel sowie Phosphor in beträchtlicher Menge auf.

Nach neueren Untersuchungen sind dieselben nur Gemische ihrer Elemente [1]). Sie bilden sich aus denselben ohne die geringste Wärmeentwickelung; bei niedriger Temperatur scheidet das erste Krystalle von Phosphor und das zweite solche von Schwefel aus. Destillirt man sie mit Wasserdampf, so verflüchtigt sich Phosphor (Ramme), was auch stattfindet, wenn man dieselben im luftleeren Raume oder in einem Strome von Kohlendioxyd zu destilliren versucht; es tritt dann nach einiger Zeit eine heftige Reaction ein, die gewöhnlich mit einer Explosion endigt; wenn nicht, so bleibt ein Rückstand von mehr oder weniger reinem Phosphorsesquisulfid.

---

(383) Phosphorsulfide. Diese Verbindungen sind feste Körper, welche unter heftiger Wärmeentwickelung entstehen, wenn man Phosphor mit Schwefel gelinde erhitzt. Wendet man dabei gewöhnlichen Phosphor an, so können die heftigsten Explosionen stattfinden, weshalb man zu ihrer Darstellung amorphen Phosphor anwendet. Aber auch dann ist, wenn man fein vertheilten Schwefel, wie Schwefelblumen, gebraucht, die Reaction noch immer sehr heftig, und es ist daher am besten, die Sulfide des Phosphors aus grob gepulvertem Stangenschwefel darzustellen, den man mit der erforderlichen Menge von amorphem Phosphor mischt und das Gemenge in einem mit einem Kork lose verschlossenen Kölbchen auf einem Sandbade mit einer Gasflamme erhitzt, bis die Reaction eintritt, worauf man die Flamme entfernt. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Kölbchen und bewahrt das Product in trockenen, wohl verschlossenen Gefässen auf (Kekulé).

---

[1]) H. Schulze, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 113; Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2066. Isambert, Compt. rend. **96**, 1499, 1628 u. 1771. A. Helff, Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 196.

Tetraphosphorsulfid (Phosphorsesquisulfid), P_4S_3.

Man erhält diese Verbindung als eine gelbe, geschmolzene Masse, welche aus Schwefelkohlenstoff oder Phosphortrichlorid in rhombischen Prismen krystallisirt.

Das Phosphorsesquisulfid schmilzt bei 166° (Ramme) zu einer röthlichen Flüssigkeit und kocht gegen 380° (Isambert), sublimirt aber schon bei 260° in einem Strome von Kohlendioxyd und verdichtet sich zu Krystallen, die dem regulären Systeme anzugehören scheinen. Sein Dampf hat das specifische Gewicht 7,90 [1]). Es ist sehr leicht entzündlich und wird von kochendem Wasser langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure zerlegt:

$$P_4S_3 + 9\,H_2O = 3\,SH_2 + 3\,P(OH)_3 + PH_3.$$

Triphosphorhexasulfid, P_3S_6.

Diese Verbindung entsteht, wenn man farblosen Phosphor und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 210° erhitzt, auch wenn man mehr Schwefel oder mehr Phosphor anwendet, als die Formel verlangt. Sie krystallisirt in langen, hellgelben, durchsichtigen Nadeln, welche bei 296 bis 298° schmelzen [2]). P_3S_6 entsteht auch, wenn man eine Lösung von Schwefel und Phosphorsesquisulfid längere Zeit dem Lichte aussetzt [3]). Die Molecularformel wurde von Ramme durch die Bestimmung der Dampfdichte ermittelt.

Diphosphortrisulfid (Phosphortrisulfid), P_2S_3.

Das Phosphortrisulfid, welches durch Zusammenschmelzen von zwei Atomen rothem Phosphor und drei Atomen Schwefel entstehen soll, wird von Lemoine als graugelbe, krystallinische Masse beschrieben, welche bei 290° schmilzt. Durch Wasser soll folgende Zersetzung eintreten:

$$P_2S_3 + 6\,H_2O = 3\,H_2S + 2\,P(OH)_3.$$

Ramme konnte diese Verbindung nicht erhalten, indem sich stets die vorhergehende bildete, auch wenn er die berechnete Menge Schwefel und selbst mehr anwandte. Nach neueren Untersuchungen von A. Helff [4]) entsteht durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel in obigen Mengenverhältnissen hauptsächlich P_4S_3, neben geringen Mengen von P_4S_7.

---

[1]) Isambert, Compt. rend. **96**, 1449. — [2]) Ramme, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 940 und 1350. — [3]) Dervin, Bull. Soc. chim. **41**, 433. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 196.

Diphosphorpentasulfid (Phosphorpentasulfid), P_2S_5.

Um dasselbe rein zu gewinnen, destillirt man die nach Kekulé dargestellte Verbindung in einem Strome von Kohlendioxyd. Man erhält eine hellgelbe, krystallinische Masse oder auch deutliche Krystalle [1]). Erhitzt man farblosen Phosphor und Schwefel im richtigen Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff auf 210°, so entstehen schöne, blassgelbe, zu Büscheln vereinigte, derbe Krystalle (Ramme).

Phosphorpentasulfid schmilzt bei 274° bis 276°, siedet bei 530° (Hittorf) und giebt einen braunen Dampf, welcher das specifische Gewicht 7,67 hat (C. und V. Meyer). Wasser zersetzt es wie folgt:

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2PO_4H_3 + 5H_2S.$$

Man benutzt das Pentasulfid in der organischen Chemie, um den Sauerstoff gewisser Verbindungen durch Schwefel zu ersetzen; so wird Alkohol, C_2H_6O, durch dasselbe in Thioalkohol oder Mercaptan, C_2H_6S, verwandelt.

J. Mai [2]) erhielt noch ein Sulfid von der Zusammensetzung, P_4S_7, in Form von farblosen Prismen.

Monothiophosphorsäure, H_3PSO_3.

(384) Diese Säure ist ebenso wenig als die Thioschwefelsäure im freien Zustande bekannt. Das Natriumsalz, $Na_3PSO_3 + 12H_2O$, entsteht, wenn Thiophosphorylchlorid mit Natronlauge erwärmt wird [3]). Es bildet dünne, sechsseitige Blättchen, welche alkalisch reagiren und wird wie die schwächsten Säuren zersetzt, wobei die frei werdende Thiophosphorsäure sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt:

$$PS(OH)_3 + H_2O = PO(OH)_3 + SH_2.$$

Dithiophosphorsäure, $H_3PS_2O_2$.

Ihr Natriumsalz, $Na_3PS_2O_2 + 11H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorpentasulfid:

$$6NaOH + P_2S_5 = 2Na_3PS_2O_4 + H_2S + 2H_2O.$$

Es ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln oder sechsseitigen Prismen. Erhitzt man seine Lösung auf 90°, so geht es in das Monothiophosphat über:

$$Na_3PS_2O_2 + H_2O = Na_3PSO_3 + H_2S.$$

---

[1]) Carl Meyer und V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 610. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1891, S. 192. — [3]) Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] 20, 443.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulfid entsteht auch das Natriumsalz der Trithiophosphorsäure, H_3PS_3O, das aber nicht rein erhalten wurde.

Setzt man eine kleine Menge Eisenchlorid zu der Lösung eines der Thiophosphate, welche etwas Natriumsulfid enthält, so bildet sich eine höchst intensiv grüne Färbung, die sich mehrere Tage hält [1]).

Thiophosphorylchlorid oder Orthophosphorthiochlorid, $PSCl_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 84,5.

Diese Verbindung erhält man am besten durch Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit dem Pentasulfid (Weber):

$$P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3.$$

Es ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, sehr stechend und reizend riecht, bei 125° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,16816 hat (Thorpe). Das specifische Gewicht des Dampfes fand Cahours bei 298° gleich 5,878. Von Wasser wird die Verbindung zunächst in Salzsäure und Thiophosphorsäure zerlegt, welche dann weiter, wie oben angegeben ist, zerfällt.

Thiophosphorylbromid oder Orthophosphorthiobromid, $PSBr_3$.

Man erhält diesen Körper nach Baudrimont, wenn man Phosphortribromid mit Schwefelblumen destillirt. Am besten stellt man dasselbe dar, indem man gleiche Theile Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff löst und unter gutem Abkühlen acht Theile Brom zufliessen lässt. Man destillirt dann, wobei zuerst Schwefelkohlenstoff übergeht, dann folgt das Thiobromid, welches man reinigt, indem man es wiederholt mit kaltem Wasser behandelt, bis die Masse erstarrt. Man erhält auf diese Weise ein Hydrat, $PSBr_3 + H_2O$, welches bei 35° schmilzt und dabei in seine Bestandtheile zerfällt. Die wasserfreie Verbindung bleibt beim Verdunsten ihrer Schwefelkohlenstofflösung als gelbe Flüssigkeit, die beim Berühren mit einem festen Körper zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, zurück. Aus Phosphortribromid krystallisirt es in gelben, regulären Octaëdern, welche bei 38° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser wird es nur langsam zersetzt und bei der Destillation zerfällt die Verbindung zum Theil in Schwefel und in die Verbindung P_2SBr_6 (welche als moleculare Addition von $PSBr_3 + PBr_3$ anzusehen ist), die bei 205° siedet [2]).

---

[1]) Kubiershky, Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 93. — [2]) Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **164**, 9.

Pyrophosphorthiobromid, $P_2S_3Br_4$.

Um diese Verbindung darzustellen, übergiesst man Phosphortrisulfid mit Schwefelkohlenstoff und setzt tropfenweise mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom zu [1]). Es ist eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit, die an der Luft raucht, stechend aromatisch riecht und beim Erhitzen in die Orthoverbindung und in Phosphorpentasulfid zerfällt:

$$3\,P_2S_3Br_4 = 4\,PSBr_3 + P_2S_5.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung bildet sich eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, welche sich von der ersteren leicht trennen lässt, da sie in Aether nicht löslich ist. Dieselbe scheint Metaphosphorthiobromid, PS_2Br, zu sein. Ihre Bildung erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass etwas Pentasulfid vorhanden war:

$$P_2S_5 + P_2S_3 + 4\,Br = 4\,PS_2Br.$$

Phosphor und Stickstoff.

Phospham, $P_3N_6H_3$.

(385) Wenn man trockenes Ammoniak über Phosphorpentachlorid leitet, so lange es noch absorbirt wird, und das Product bei Luftabschluss erhitzt, bis sich kein Salmiak mehr verflüchtigt, so bleibt Phospham zurück (Liebig und Wöhler). Dasselbe entsteht jedenfalls aus dem vorher gebildeten Chlorphosphorstickstoff [2]) durch Einwirkung von Ammoniak, welches durch Zersetzung des Salmiaks bei hoher Temperatur entsteht:

$$P_3N_3Cl_6 + 3\,NH_3 = P_3N_3(NH)_3 + 6\,HCl.$$

Es ist ein lockeres, weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist und bei Rothgluth nicht schmilzt. An der Luft stösst es weisse Nebel aus, indem es sich langsam oxydirt. Wenn man es, mit Wasser befeuchtet, erhitzt, so entstehen Metaphosphorsäure und Ammoniak:

$$P_3N_6H_3 + 9\,H_2O = 3\,PO_3H + 6\,NH_3.$$

Mit geschmolzenem Aetzkali zersetzt sich das Phospham oft unter Feuerscheinung:

$$P_3N_6H_3 + 9\,HOK + 3\,H_2O = 3\,PO(OK)_3 + 6\,NH_3.$$

Phosphamid, $PO(NH)NH_2$.

Wenn man die durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid erhaltene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich

[1]) Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **164**, 9. — [2]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1909.

Salmiak, und Phosphamid bleibt als weisses Pulver zurück. Es ist unlöslich in Wasser, wird aber beim Kochen mit demselben langsam in saures Ammoniumphosphat verwandelt:

$$PO(NH)NH_2 + 3H_2O = PO(OH)(ONH_4)_2.$$

Phosphoryltriamid, $PO(NH_2)_3$.

Diese Verbindung ist das Amid der Phosphorsäure und leitet sich von derselben ab, indem die drei Hydroxyle durch die einwerthige Amidogruppe NH_2 ersetzt sind. Sie entsteht durch andauernde Einwirkung von Ammoniak und Phosphoroxychlorid:

$$POCl_3 + 6NH_3 = PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl.$$

Um die Einwirkung vollständig zu machen, muss man die sich bildende, feste Masse von Zeit zu Zeit zerreiben, und dann entzieht man dem Product den Salmiak durch Wasser. Es ist ein weisses, amorphes Pulver, welches von kochendem Wasser oder Kalilauge nicht angegriffen wird. Schwefelsäure verwandelt es in Phosphorsäure und schwefelsaures Ammonium:

$$2PO(NH_2)_3 + 3H_2SO_4 + 3H_2O = 2PO(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Schmilzt man es mit Aetzkali, so entstehen Ammoniak und Kaliumphosphat.

Phosphorylnitrid, PON.

Man erhält diesen Körper, wenn die beiden vorhergehenden Verbindungen bei Luftabschluss zum Glühen erhitzt werden, als ein amorphes, weisses Pulver, das bei Rothgluth schmilzt und dann zu einer glasigen Masse erstarrt. Es wird von Salpetersäure nicht angegriffen und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak und Kaliumorthophosphat:

$$PON + 3HOK = PO(OK)_3 + NH_3.$$

Pyrophosphaminsäuren.

(386) Pyrophosphotriaminsäure, $P_2O_3\begin{matrix}OH\\(NH_2)_3\end{matrix}$, entsteht, wenn man Ammoniak in Phosphoroxychlorid leitet, ohne dabei abzukühlen, und das Product mit Wasser kocht:

$$2POCl_3 + 9NH_3 + 2H_2O = P_2O_3\begin{matrix}OH\\(NH_2)_3\end{matrix} + 6NH_4Cl.$$

Es ist ein amorphes, geschmackloses Pulver, das bei längerem Kochen mit Wasser in Ammoniak und Pyrophosphodiaminsäure,

$P_2O_3<^{(OH)_2}_{(NH_2)_2}$, zerfällt, eine in Wasser lösliche, amorphe Masse, die beim Erhitzen sich zersetzt:

$$P_2O_3<^{(OH)_2}_{(NH_2)_2} = P_2O_5 + 2NH_3.$$

Noch längeres Kochen mit Wasser führt sie in Pyrophosphaminsäure, $P_2O_3<^{(OH)_3}_{NH_2}$, über, und diese verwandelt sich dann in saures Ammoniumphosphat und Phosphorsäure (Gladstone und Holmes).

Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$.

Volumgewicht des Dampfes = 175,06.

Diese Verbindung entsteht, wenn das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid destillirt wird (Liebig und Wöhler), und wenn man ein Gemisch von einem Theile Phosphorchlorid und zwei Theilen Salmiak der Destillation unterwirft. Sie sublimirt in durchsichtigen, dünnen, sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems, welche bei 110° schmelzen und bei 240° kochen (Gladstone). Das specifische Gewicht des Dampfes ist nach Liebig und Wöhler 12,05. Im Wasser ist es unlöslich, wird aber davon allmälig unter Bildung von Pyrophosphodiaminsäure zersetzt.

$$2P_3N_3Cl_6 + 15H_2O = 3P_2O_3<^{(OH)_2}_{(NH_2)_2} + 12HCl.$$

Thiophosphoryltriamid, $PS(NH_2)_3$.

Dieser Körper bildet sich neben Salmiak bei der Einwirkung von Ammoniak und Phosphorthiochlorid und ist eine weisse, amorphe Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt. Durch heisses Wasser wird die Verbindung rasch in Ammoniumthiophosphat, $PS(ONH_4)_3$, verwandelt.

Arsen.

As = 74,9. Volumgewicht des Dampfes = 149,8.

(387) Das gelbe und das rothe Schwefelarsen, welche jetzt Auripigment und Realgar genannt werden, waren schon den Alten bekannt, welche sie aber nicht von einander unterschieden. Aristoteles nennt sie σανδαράχη und Theophrastos führt sie unter dem Namen ἀρσενικόν auf. Der weisse Arsenik (Arsenoxyd) wird zuerst von Geber bestimmt erwähnt, welcher ihn durch Rösten von Schwefelarsen erhielt; diese Substanzen waren allen späteren Alchemisten be-

kannt; so erwähnt sie Basilius Valentinus in seiner „Wiederholung des grossen Steins der uralten Weisen“ wie folgt: „In seiner Farbe ist der Arsenik weiss, gelb und roth; er wird sublimirt für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier.“ Die Alchemisten benutzten den weissen Arsenik hauptsächlich zum Weissfärben des Kupfers (Seite 5), welche Veränderung als der Anfang einer Transmutation galt, obwohl Albertus Magnus schon wusste, dass beim starken Erhitzen der Arsenik wieder entweicht, und seine Schrift „de rebus metallicis“ sagt darüber: „Arsenicum aeri conjectum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facile probatur in alchymicis.“

Dass in dem weissen Arsenik ein metallischer Körper enthalten ist, war vielleicht schon Geber bekannt; aber Albertus Magnus erwähnt es zuerst ganz bestimmt: „Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici.“ Das metallische Arsen wurde von den Alchemisten und späteren Chemikern als ein Bastard- oder Halbmetall angesehen und Arsenikkönig genannt; Brandt zeigte 1773, dass der weisse Arsenik der Kalk desselben ist. Mit dem Sturze der phlogistischen Theorie ging es selbstverständlich Hand in Hand, den weissen Arsenik als Oxyd des Elementes, das wir jetzt Arsen nennen, aufzufassen.

Das Arsen kommt im freien Zustande in der Natur vor und wird von den Mineralogen Scherbenkobalt genannt. Es findet sich gewöhnlich in traubenartigen oder nierenförmigen Gestalten, welche sich leicht schalig oder stengelig abblättern; nur selten tritt das gediegene Arsen in deutlichen Krystallen auf. In grösserer Menge kommt es bei Andreasberg im Harz, Joachimsthal in Böhmen, Freiberg in Sachsen und Newhaven in den Vereinigten Staaten vor.

Häufiger als im gediegenen Zustande findet es sich in Verbindung in vielen Erzen und anderen Mineralien, von welchen am wichtigsten sind: Speiskobalt, $(CoNiFe)As_2$, Kupfernikel, NiAs, Arseneisen, $FeAs_2$, Glanzkobalt, $(CoFe)S_2As_2$, Arsenkies oder Mispickel, Fe_2S_2As, Realgar, As_2S_2, und Auripigment, As_2S_3. Seltener kommen Arsentrioxyd, As_2O_3, und arsensaure Salze vor, zu denen die folgenden gehören: Pharmakolith, $(HCaAsO_4)_2 + 5H_2O$, Kobaltblüthe, $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, Strahlerz, $Cu_3(AsO_4)_2 + 3Cu(OH)_2$, Mimetisit, $3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$ u. s. w.

Kleine Mengen von Arsen finden sich in sehr viel Mineralien; so ist es in allen Schwefelkiesen enthalten und gelangt in die daraus dargestellte Schwefelsäure und in die Präparate, zu deren Gewinnung die Säure dient.

Besonders bemerkenswerth ist das Vorkommen des Arsens in den meisten Mineralwassern, die es natürlich nur spurweise enthalten.

Zuerst wurde es von H. Will[1]) in den Quellen von Rippoldsau nachgewiesen, welcher folgende Mengen Arsen, als Arsentrioxyd berechnet, in 10000 Theilen des Wassers fand:

Josephsquelle	0,006,
Wenzelsquelle	0,004,
Leopoldsquelle	0,009.

Fresenius zeigte dann, dass es in fast allen anderen Heilquellen spurweise enthalten ist; auch im Seewasser hat man es aufgefunden.

(388) Das im Handel vorkommende Arsen ist entweder der Scherbenkobalt, auch Fliegenstein genannt, welcher nie ganz rein ist, sondern Eisen und andere Metalle enthält, oder das durch Sublimation von Arsenkies erhaltene Product, welches man gewinnt, indem man Arsenkies in irdenen Röhren in einem Galeerenofen erhitzt. In diese Röhren, welche 1 m lang und etwa 32 m weit sind, wird ein 20 cm langes Eisenblechrohr bis zur Hälfte eingeschoben und eine irdene Vorlage darüber gekittet. Das Arsen sublimirt in die Blechröhre und wird nach dem Erkalten durch Aufrollen derselben abgelöst. So dargestellt, bildet es eine bröcklige, krystallinische Masse, die unter dem Namen „Cobaltum“[2]) bekannt ist. Der Vorgang bei seiner Darstellung ist sehr einfach:

$$Fe_2S_2As = 2FeS + As.$$

Um das käufliche Arsen zu reinigen, sublimirt man es unter Zusatz von etwas Kohlenpulver. Im Kleinen verfährt man am besten in der Art, dass man das Gemisch in einen Glaskolben bringt, denselben in einem Tiegel halb mit Sand umgiebt und zur Rothgluth erhitzt. Sobald die Sublimation beginnt, steckt man in den Hals des Kolbens einen schlecht schliessenden Kreidestöpsel, stülpt einen zweiten Tiegel darüber und erhitzt, bis das Arsen in den oberen Theil des Kolbens sublimirt ist. Man erhält es so in ausgezeichnet glänzenden Krystallen, die aus spitzen Rhomboëdern bestehen und mit Tellur und Antimon isomorph sind (Mitscherlich). Seine Farbe ist stahlgrau, sein specifisches Gewicht 2,727 bei 14° und seine specifische Wärme 0,083 (Wüllner und Bettendorf).

Wenn man reines Arsen rasch in einem Wasserstoffstrome sublimirt, so setzt es sich in der Nähe der erhitzten Stelle krystallinisch ab; in einiger Entfernung davon scheidet es sich als schwarze, glasglänzende Masse aus und noch weiter entfernt als graues Pulver. Die beiden letzteren Modificationen sind amorph und haben das specifische Gewicht 4,170. Auf 360° erhitzt, gehen sie wieder in krystallisirtes Arsen über.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 192. — [2]) Das Wort Kobalt bedeutete früher ein täuschendes Erz oder ein Mineral, aus dem man, ungeachtet seines metallischen Aussehens, kein nutzbares Metall ausschmelzen konnte.

Früher glaubte man, dass das Arsen ein unschmelzbarer Körper sei, da es beim Erhitzen unmittelbar aus dem starren in den gasförmigen Zustand übergeht; Landolt hat aber gezeigt, dass es unter hohem Druck geschmolzen werden kann [1]). Nach dem Erkalten bildet es eine dichte, krystallinische Masse, welche bei 19° das specifische Gewicht 5,709 hat; sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Antimons und des Silbers (Mallet).

Retgers [2]) bestreitet die Existenz einer amorphen Modification und schliesst aus seinen bezüglichen Untersuchungen, dass das sogenannte amorphe Arsen, mikro-krystallinisch, wahrscheinlich regulär ist.

Der Arsendampf ist citronengelb und riecht widrig nach Knoblauch, es ist indess ungewiss, ob dieser Geruch dem Elemente oder einem noch nicht isolirten, niedrigen Oxyde zukommt; sein specifisches Gewicht ist bei 860° = 10,2 (Deville und Troost), woraus hervorgeht, dass, wie beim Phosphor die Molekel aus vier Atomen besteht.

An feuchter Luft oxydirt sich das Arsen ziemlich rasch und bedeckt sich mit einer grauschwarzen Schicht. In Sauerstoff verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Trioxyd, das auch beim Erhitzen an der Luft entsteht; dabei tritt immer ein stark knoblauchartiger Geruch auf. Bei dieser Verbindung mit Sauerstoff werden für je 1 g Arsen 2062 Wärmeeinheiten frei (Thomsen), während bei seiner Vereinigung mit Chlor, in welchem es sich von selbst entzündet, sich 994 Wärmeeinheiten entwickeln (Andrews).

Von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt, ebenso von concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeldioxyd. Es verbindet sich mit verschiedenen Nichtmetallen und auch mit den meisten Metallen, denen es wegen seines Metallglanzes und seiner übrigen Eigenschaften so nahe steht, dass einige Chemiker es denselben zutheilen.

Das metallische Arsen dient hauptsächlich zur Darstellung von arsenhaltigem Blei für die Schrotfabrikation.

Das Arsen und fast alle seine Verbindungen sind äusserst giftig; es ist daher für den Chemiker wichtig, mit den Methoden vertraut zu sein, welche gestatten, die geringsten Mengen mit Bestimmtheit nachweisen zu können. Dieselben werden weiter unten beschrieben werden.

Das Atomgewicht des Arsens wurde zuerst von Berzelius bestimmt, der durch Erhitzen von 2,203 g Arsentrioxyd, As_2O_3, mit Schwefel 1,069 g Schwefeldioxyd erhielt [3]), wonach As = 74,84. Dumas fand in vier Versuchen, dass 21,173 g Arsentrichlorid zur Umwandlung in Silberchlorid 39,597 g Silber erfordern [4]), woraus sich das Atomgewicht 74,74 berechnet. Kessler oxydirte Arsentrioxyd

---

[1]) Jahrb. f. Min. 1859, S. 733. — [2]) Zeitsch. f. anorg. Chem. 4, 403. — [3]) Pogg. Ann. 8, 1. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 113, 29.

in salzsaurer Lösung zu Arsenpentoxyd mittelst Kaliumdichromat und fand As = 75 [1]), oder wenn O = 15,96, so ist As = 74,9, welches für die genaueste Bestimmung gilt.

Arsen und Wasserstoff.

(389) Diese beiden Elemente bilden eine gasförmige Verbindung, AsH_3, und eine starre, As_2H_2.

Arsenwasserstoffgas oder Arsin, AsH_3.

Volumgewicht = 38,95.

Dieses Gas wurde von Scheele zuerst im Jahre 1775 beobachtet, als er Zink mit einer Lösung von Arsensäure behandelte; er fand, dass es beim Verbrennen Arsenik absetzte und erklärte es für brennbare Luft, welche Arsenik in Lösung enthalte. Proust zeigte dann 1799, dass es entsteht, wenn man arsenige Säure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt und wenn Schwefelsäure auf arsenhaltige Metalle einwirkt. Das auf diese Weise erhaltene Gas ist ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff; um das erstere rein zu erhalten, muss man Zinkarsenid, As_2Zn_3, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen [2]):

$$As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 + 2AsH_3 + 3ZnSO_4.$$

Das Zinkarsenid erhält man durch Erhitzen von Zink und Arsen in einem verschlossenen Tiegel; dabei wird so viel Wärme frei, dass die Masse schmilzt. Bei der Zersetzung dieser Verbindung durch Säuren ist die grösste Vorsicht zu beobachten, da das Arsin furchtbar giftig ist; Gehlen verlor 1815 sein Leben, als er etwas von dem Gase einathmete.

Arsenwasserstoff bildet sich auch, wenn man den galvanischen Strom durch eine Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure leitet (Bloxam).

Er riecht eigenthümlich und sehr widerlich und hat nach Dumas das specifische Gewicht 2,695. Er brennt mit bläulicher Flamme, welche weisse Wolken von Trioxyd ausstösst. Hält man ein Porcellanschälchen in die Flamme, so setzt sich metallisches Arsen als brauner oder schwarzer, glänzender Anflug ab. Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, die an einer oder mehreren Stellen erhitzt wird, so scheidet sich neben den erhitzten Stellen das Arsen als glänzender Metallspiegel aus.

Als Olszewski es durch flüssiges Aethylen abkühlte, verdichtete es sich bei — 102° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 118,9°

[1]) Pogg. Ann. 95, 204; 113, 134. — [2]) Soubeiran, Ann. Chim. Phys. [2] 23, 307 und 43, 407.

zu einer krystallinischen Masse erstarrte und wieder bei — 113,5° schmolz. Wurde die Temperatur durch Hinzugiessen von Aether erhöht, so fing die Flüssigkeit bei 54,8° an zu sieden [1]).

Aller Wasserstoff, der sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, die Arsen in Lösung hält, ist mit Arsenwasserstoff gemischt, dessen Gegenwart durch den Geruch und die oben beschriebenen Reactionen nachgewiesen werden kann. Nach Otto ist 0,01 mg Arsentrioxyd genügend, um einen deutlichen Arsenspiegel zu geben.

Da sich bei Schimmel und Pilzvegetationen freier Wasserstoff entwickelt, so ist es leicht verständlich, dass, wenn Arsenverbindungen vorhanden sind, sich auch Arsenwasserstoff bildet [2]). Dies erklärt zum Theil die Schädlichkeit arsenikhaltiger Tapeten, welche noch immer im Handel vorkommen, und die, an einer feuchten Wand angebracht, zur Bildung des so giftigen Gases Veranlassung geben, wie dies Fleck nachgewiesen hat [3]) Auch der Staub, welcher sich von solchen Tapeten loslöst, besonders, wenn dieselben nicht glasirt sind, ist schädlich und kann Vergiftung erzeugen.

Wenn Arsenwasserstoff über glühendes Kupferoxyd geleitet wird, so bilden sich Wasser und Kupferarsenid; und man kann auf diese Weise sehr leicht Arsenwasserstoff quantitativ bestimmen. Erhitzt man in dem Gase Metalle, wie Zinn, Kalium oder Natrium, so bilden sich ihre Arsenide und freier Wasserstoff, der $1^1/_2$ mal so viel Raum einnimmt, als das ursprüngliche Gas. Kalium und Natrium bilden dabei die Verbindungen AsK_3 und $AsNa_3$, die, wenn sie mit Wasser oder besser mit verdünnten Säuren zersetzt werden, einen Arsenwasserstoff liefern, der reiner ist, als der aus Zinkarsenid dargestellte (Janowsky). Aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen fällt Arsenwasserstoff die Metalle:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag.$$

Die kleinsten Mengen von Arsenwasserstoff lassen sich daher durch die Abscheidung von feinvertheiltem, schwarzem Silber aus seiner Lösung nachweisen. Wasser absorbirt ungefähr fünf Raumtheile des Gases, das sich bei Luftzutritt unter Abscheidung von Arsen zersetzt. Chlor zersetzt den Arsenwasserstoff mit grosser Heftigkeit; Brom und Jod wirken weniger energisch.

Fester Arsenwasserstoff, As_2H_2.

Wenn man Arsenwasserstoffgas mit feuchter Luft in Berührung bringt oder eine Legirung von einem Theile Arsen und fünf Theilen Zink zersetzt, so scheidet sich ein rothbraunes Pulver aus, welches

---

[1]) Monatsh. Chem. 5, 127. — [2]) Selmi, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 1642. — [3]) Dingler's polyt. Journ. 207, 146.

nach Wiederhold eine Verbindung von Arsen mit Wasserstoff ist. Janowsky hat aber gezeigt, dass dieser Niederschlag, der Hauptsache nach, aus Arsen besteht, dass aber ein fester Arsenwasserstoff erhalten wird, wenn man das oben erwähnte reine Natriumarsenid mit Wasser zersetzt, wobei neben der gasförmigen Verbindung sich die Verbindung P_2H_2 als eine braune, sammtartige Masse ausscheidet[1]).

Arsen und Fluor.

Arsentrifluorid, AsF_3.

Volumgewicht des Dampfes = 66.

(390) Diese Flüssigkeit wurde von Unverdorben[2]) durch Destillation von 5 Theilen Flussspath, 4 Theilen Arsentrioxyd und 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhalten. Es ist eine farblose, bei 63° siedende Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 2,73 hat. Sie raucht an der Luft, riecht sehr stechend und erzeugt, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Wunden und langwierige Eiterung[3]).

Arsenpentafluorid, AsF_5, ist im freien Zustande nicht bekannt; durch Auflösen von Kaliumarseniat in Flusssäure erhielt aber Marignac die Doppelverbindung $AsF_5 + KF$ in farblosen Krystallen.

Arsen und Chlor.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 90,5.

(391) Glauber hat diesen Körper zuerst dargestellt; seine „Furni novi philosophici" 1648 enthalten die Vorschrift: „ex Arsenico et Auripigmento ein Butyrum oder dickes Oel zu destilliren. — Gleichweiss wie von dem Antimonio gelehret, also auch von dem Arsenico oder Auripigmento kann mit Saltz und Vitriol ein dick Oehl distilliret werden."

Um es auf diese Weise darzustellen, erhitzt man 40 Theile Arsentrioxyd mit 100 Theilen Schwefelsäure in einer Retorte, die mit einer abgekühlten Vorlage verbunden ist und fügt allmälig kleine Stückchen von geschmolzenem Kochsalz hinzu:

$$12\,HCl + As_4O_6 = 4\,AsCl_3 + 6\,H_2O.$$

Das gebildete Wasser wird von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten, während das Trichlorid überdestillirt.

Dieselbe Verbindung wird leicht erhalten, wenn man trockenes Chlor über gepulvertes Arsen leitet, wobei es zu Chlorarsen verbrennt. Um freies Chlor zu entfernen, destillirt man es über etwas Arsen.

---

[1]) Sloan, Jahresb. Chem. 1882, S. 247. — [2]) Pogg. Ann. 7, 316. — [3]) Dumas, Ann. Chim. Phys. [2] 31, 434.

Arsentrichlorid ist eine dicke, ölige, farblose Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 29° erstarrt, bei 134° siedet (Pierre) und bei 0° das specifische Gewicht 2,205 hat. Der farblose Dampf hat das specifische Gewicht 6,3 (Dumas), Es ist ein heftiges Gift und verdampft an der Luft unter Ausstossung weisser Dämpfe. Leitet man reinen Arsenwasserstoff in die Flüssigkeit, so scheidet sich Arsen ab (Janowsky):

$$AsCl_3 + AsH_3 = As_2 + 3\,HCl.$$

Wenn man es mit wenig Wasser zusammenbringt, so scheiden sich nach einiger Zeit weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von Arsenhydroxychlorid, $As(OH)_2Cl$ (Wallace), aus. Mit mehr Wasser zerfällt es in Arsentrioxyd und Chlorwasserstoff. Destillirt man diese Lösung, so geht Arsenchlorid mit dem Wasserdampf über, und hieraus erklärt sich, weshalb die aus arsenikhaltiger Schwefelsäure dargestellte Salzsäure Arsen enthält. Arsenchlorid absorbirt trockenes Ammoniak und bildet die feste Verbindung, $AsCl_3 + 3\,NH_3$ [1]), welche sich aus Alkohol in weissen Krystallen abscheidet.

Arsen und Brom.

Arsentribromid, $AsBr_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 157,8.

(392) Um diese Verbindung darzustellen, trägt man in ein Gemisch von einem Theile Brom und zwei Theilen Schwefelkohlenstoff so lange gepulvertes Arsen ein, bis die Flüssigkeit farblos wird. Dann setzt man Brom und Arsen abwechselnd zu, so lange noch die Farbe des ersteren verschwindet, filtrirt dann und lässt den Schwefelkohlenstoff von selbst verdampfen. Arsentribromid bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, die einen starken, arsenikalischen Geruch haben (Nicklès) und etwas über 20° schmelzen. Es hat das specifische Gewicht 3,66 und siedet bei 220°. Von Wasser wird es in ähnlicher Weise zersetzt wie das Chlorid.

Arsen und Jod.

Arsendijodid, As_2J_4.

Man erhält dasselbe durch Erhitzen von einem Theile Arsen und zwei Theilen Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auf 230° als dunkelkirschrothe, krystallinische Masse, welche aus Schwefelkohlenstoff in dünnen Prismen krystallisirt. An der Luft oxydirt es sich rasch, unter Bildung des Trijodids, welches auch durch Einwirkung von Wasser entsteht, wobei sich Arsen als schwarzes Pulver ausscheidet [2]).

---

[1]) Wallace, Phil. Mag. [4] 16, 358. — [2]) Bamberger u. Philipp, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2643.

Arsentrijodid, AsJ_3.

Volumgewicht des Dampfes = 227,3.

(393) Arsen und Jod verbinden sich unter sehr starker Wärmeentwickelung; um das Trijodid darzustellen, verfährt man ähnlich wie bei der Darstellung des Bromides, und erhält es so in glänzenden, rothen, hexagonalen Tafeln, die das specifische Gewicht 4,39 haben. Man kann es auch durch Einleiten von Jodwasserstoff in Chlorarsen erhalten, wobei Chlorwasserstoff entweicht und das Jodid sich in Krystallen abscheidet.

Mit Wasser bildet es eine farblose Lösung, welche jedenfalls arsenige Säure und Jodwasserstoff enthält. Beim Abdampfen scheidet sich aber wieder Arsentrioxyd aus, welches man auch als gelbrothes Krystallpulver erhält, wenn man Kaliumjodid zu einer heissen, salzsauren Lösung von Arsentrioxyd setzt (Bamberger und Philipp).

Arsenpentajodid, AsJ_5.

Diese Verbindung entsteht, wenn man ihre Elemente im richtigen Verhältniss zusammenschmilzt. Es ist eine granatrothe, krystallinische Masse, welche sich an der Luft leicht verändert, aber in Stickstoff erhitzt, sich erst über 200° in Jod und Arsentrijodid zersetzt, was auch stattfindet, wenn man versucht, dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisiren [1]).

Oxyde und Oxysäuren des Arsens.

(394) Arsen vereinigt sich mit Sauerstoff zu zwei säurebildenden Oxyden, deren Zusammensetzung denen des Phosphors entspricht.

Arsentrioxyd, As_4O_6.

Volumgewicht des Dampfes = 197,7.

Das Arsentrioxyd ist schon seit sehr langer Zeit unter dem Namen weisser Arsenik, Rattengift oder Hüttenrauch, bekannt. Der letztere Name, welcher sich zuerst bei Basilius Valentinus findet, wurde dem Körper beigelegt, weil er beim Rösten arsenhaltiger Erze als weisser Rauch entweicht, welcher sich als weisses Pulver verdichtet.

Arsentrioxyd wird in grosser Menge hüttenmännisch gewonnen durch Röstung arsenhaltiger Erze, und der entweichende Dampf wird in langen Canälen (Giftcanälen) oder Thürmen (Giftthürmen) condensirt, in welchen er sich als Pulver (Giftmehl) absetzt. Zur directen

[1]) Sloan, Jahresb. Chem. 1882, S. 247.

Darstellung des weissen Arseniks wendet man Arsenkies an; als Nebenproduct erhält man es massenhaft beim Rösten kobalthaltiger Erze, welche zur Smaltefabrikation verwendet werden. In Freiberg wird der rohe Flugstaub, welcher gegen 75 Proc. Arsentrioxyd enthält, oder auch Arsenerze, welche eine sonstige Verwendung nicht finden, in einem Flammofen mit Coksfeuerung auf einem 4 m langen und 2,8 m weiten Herde, welcher 900 kg Röstgut fasst und täglich viermal beschickt wird, sublimirt und das so erhaltene, sehr weisse Oxyd in 225 m langen Giftcanälen verdichtet.

Das in England fabricirte Arsentrioxyd wird in Devonshire und Cornwall aus dem Flugstaube, welcher sich beim Rösten des Zinnsteines, der stets mit Arsenkies gemischt vorkommt, absetzt, gewonnen; im Jahre 1872 wurden daselbst 5 171 000 kg producirt und in Sachsen 890 000 kg, während 1866 England 1 116 000 kg, Preussen 1 225 000 kg und Sachsen 140 000 kg producirten.

Ein Theil kommt als Pulver in den Handel, ein anderer wird auf Arsenglas oder amorphes Trioxyd verarbeitet, das man erhält, wenn man das Giftmehl aus gusseisernen Kesseln bei möglichst hoher Temperatur sublimirt. Die Sublimationskessel müssen aus sehr graphitarmem Eisen dargestellt sein, da sonst eine Reduction eintritt und sich metallisches Arsen bildet, welches das Arsenglas dunkel färbt und ausserdem, da es sich mit Eisen legirt, die Kessel bald durchlöchert, wodurch leicht die Gefahr entsteht, dass giftige Arsendämpfe entweichen.

Das Arsenglas ist durchscheinend oder durchsichtig und vollkommen amorph; es ist geruchlos, hat einen schwach metallischen und süsslichen Geschmack und bildet einen farb- und geruchlosen Dampf, der nach Mitscherlich das specifische Gewicht von etwa 13 hat, entsprechend der Molecularformal As_4O_6. Das specifische Gewicht des Arsenglases ist 3,738; beim Erhitzen schmilzt es, ehe es sich verflüchtigt, was gegen 200° stattfindet. Beim Aufbewahren wird es undurchsichtig und porcellanartig, indem es aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen übergeht. Diese Umwandlung fängt an der Aussenseite an und schreitet allmälig nach der Innenseite fort. Sie findet in vollkommen trockener Luft nicht statt. Ist aber, wenn auch nur wenig, Wasserdampf vorhanden, so verdichtet er sich auf dem Arsenglas und löst etwas auf, welches bald auskrystallisirt, da die krystallisirte Säure weniger löslich ist, als die amorphe. Infolge davon wirkt die Mutterlauge wieder lösend auf die nächste Schicht und so geht die Umwandlung bis in den Kern voran. Taucht man daher ein Stück Arsenglas in kochendes Wasser, so treten nach einiger Zeit grosse Octaëderflächen hervor[1]).

(395) Arsentrioxyd ist in Wasser wenig löslich; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in regulären, durch-

[1]) Winkler, Journ. prakt. Chem. [2] 31, 247.

sichtigen Octaëdern aus. Viel leichter als in Wasser ist es in Salzsäure löslich, und aus einer solchen Lösung kann man es leicht in grossen Krystallen gewinnen. In derselben Form findet es sich als Mineral, das Arsenolith oder Arsenblüthe genannt wird, an denselben Orten, wo das gediegene Arsen vorkommt, durch dessen Oxydation es sich gebildet hat. Die natürlich vorkommenden Krystalle sind theils Octaëder, theils Tetraëder. Das reguläre Arsentrioxyd hat das specifische Gewicht 3,689; bei seiner Bildung aus der amorphen Modification werden 2652 Wärmeeinheiten frei (Deville und Troost).

Beim Ausscheiden der Krystalle aus einer salzsauren Lösung bemerkt man im Dunklen eine starke, lange fortdauernde Lichtentwickelung, welche nicht auftritt, wenn man das krystallisirte wieder umkrystallisirt.

Wasser und Alkohol lösen verschiedene Mengen des amorphen und des krystallinischen Trioxydes. 80 Theile kaltes Wasser lösen einen Theil der krystallinischen Modification, während die amorphe sich schon in 25 Theilen auflöst (Bussy). Ein Theil krystallinisches Trioxyd bedarf 400 Theile absoluten Alkohols zur Lösung, das amorphe dagegen nur 94 Theile (Girardin). Man beobachtet indessen nie eine constante Löslichkeit, da die beiden Modificationen sehr leicht in einander übergehen. Wenn das krystallinische Trioxyd erhitzt wird, verdampft es ohne zu schmelzen; unter Druck aber schmilzt es und geht in die amorphe Modification über.

Arsentrioxyd tritt auch noch in einer anderen Form auf, und zwar in rhombischen Prismen, welche Wöhler zuerst in einem Kobaltröstofen beobachtete. Claudet fand dieselbe Modification in Erzgängen bei San Domingo in Portugal, und sie wird daher von den Mineralogen Claudetit genannt. Nach Groth, welcher die Krystalle genauer untersuchte, ist ihr Axenverhältniss: 0,3758 : 1 : 0,3500.

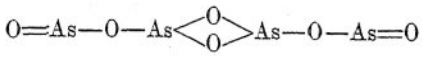
Das rhombische Trioxyd bildet sich auch, wenn man in kochende Kalilauge so lange amorphes Trioxyd einträgt, als es sich noch löst, und dann erkalten lässt (Pasteur), und nach Debray kann man es in beiden Formen krystallisirt erhalten, wenn man das Arsentrioxyd in eine zugeschmolzene, aufrechtstehende Glasröhre bringt, welche zur Hälfte in Sand eintaucht, der auf 400° erhitzt wird. Nach dem Erkalten enthält der untere Theil der Röhre Arsenglas, der mittlere rhombische und der obere reguläre Krystalle.

Das Arsentrioxyd dient zur Darstellung anderer Arsenverbindungen, namentlich der Arsensäure, des Schweinfurter und Scheele'schen Grüns, und wird auch in der Glasfabrikation verwandt.

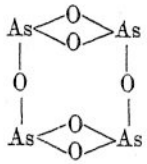
Nach Victor Meyer[1]) wird die Constitution des Arsentrioxydes durch die Formel:

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 12, 1112.



oder:



ausgedrückt.

Arsenige Säure, $As(OH)_3$.

(396) Die wässerige Lösung des Trioxydes reagirt sauer und enthält die dreibasische arsenige Säure, welche im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist; aber man kennt eine Anzahl Salze derselben, die sehr beständig sind und Arsenite genannt werden. Von diesen Salzen bestehen verschiedene Reihen; die wichtigsten sind die Orthosalze, wie Ag_3AsO_3 und $Ca_3(AsO_3)_2$, und die Metasalze, wie $KAsO_2$ und $Ca(AsO_2)_2$; ausserdem kennt man Diarsenite, $Ca_2As_2O_5$, und andere von noch complicirterer Zusammensetzung. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die der anderen Metalle unlöslich, lösen sich aber leicht in Säuren auf. In der neutralen Lösung eines Arsenits bringt Eisenchlorid einen rostbraunen, Silbernitrat einen eigelben, und Kupfervitriol einen zeisiggrünen Niederschlag hervor; der letztere ist in Natronlauge löslich und, wenn man diese Lösung kocht, fällt rothes Cuproxyd, Cu_2O, aus.

Alle Oxydationsmittel verwandeln die arsenige Säure in Arsensäure, dies bewirken z. B. die Elemente der Chlorgruppe:

$$As(OH)_3 + J_2 + H_2O = AsO(OH)_3 + 2HJ.$$

Die arsenige Säure wird daher häufig zur volumetrischen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod angewandt.

Arsentrioxyd und die löslichen Arsenite sind äusserst heftige Gifte. Gaben von 0,06 g sind schon gefährlich, aber 0,125 g bis 0,25 g immer tödtlich. In kleineren Mengen dagegen sind sie sehr werthvolle Arzneimittel und werden mit grossem Erfolge gegen hartnäckige Hautkrankheiten, Nervenleiden und Wechselfieber benutzt. Sehr eigenthümlich ist es, dass der thierische und menschliche Organismus sich allmälig an den Genuss dieses Giftes gewöhnen kann.

Es ist schon lange bekannt, dass man Pferden und Rindern Arsenik giebt, welche dadurch wohlbeleibt werden und ein glattes, schönes Aussehen bekommen; Schafe sollen Dosen von 15 g und sogar noch mehr vertragen. In Steyermark ist in gewissen Gegenden das Arsenikessen eine Sitte geworden, und die Leute gewöhnen sich allmälig an immer stärkere Gaben. So hat in einem Falle ein Arzt gesehen, dass ein Holzschläger an einem Tage 4,5 Gran und dem darauf

folgenden Tage 5,5 Gran zu sich nahm [1]). Als Grund führen die Arsenikesser, welche die Gewohnheit gewöhnlich heimlich betreiben, an, dass sie dadurch wohlbeleibt werden und mit Leichtigkeit und ohne Athembeschwerden hohe Berge besteigen können. Auch die Arbeiter in Arsenikwerken sollen, um sich gegen die Schädlichkeit der nicht zu vermeidenden Arsendämpfe zu schützen, regelmässig Arsenik in Gaben bis zu einigen Decigrammen nehmen. Wenn einem Arsenikesser sein Reizmittel entzogen wird, so treten Schwächezustände ein, und er fällt rasch ab.

Wenn man von diesen Ausnahmefällen absieht, so darf man annehmen, dass Gaben von über 0,003 g, wenn sie drei- bis viermal im Tage genommen werden, bald Vergiftungssymptome erzeugen, die sich dadurch kundgeben, dass der hintere Theil der Zunge sich mit einer weissen Glasur bedeckt, während die Spitze stark geröthet erscheint; die Augen schwellen an; ein leichtes Unbehagen giebt sich in der Magengegend kund; es stellt sich Erbrechen und Abweichen ein, und wenn die Gaben fortgesetzt werden, so tritt Abzehrung und Körperschwäche ein, welche den Tod zur Folge haben. Der Magen und die Eingeweide erscheinen stark geröthet und zeigen gewöhnlich Geschwüre, während die Leber und Nieren fettige Degeneration erleiden. Grössere Gaben bewirken heftiges Erbrechen und Abweichen und baldigen Tod; Magen und Eingeweide erscheinen dann entzündet und mit Geschwüren bedeckt. Eigenthümlich ist, dass manchmal starke Gaben Koma, ähnlich wie Opium, hervorbringen, ohne dass die obigen Erscheinungen eintreten.

Als Antidot für Arsenikvergiftungen hat man früher Schwefelwasserstoffwasser gegeben, doch ohne besonderen Erfolg; Bunsen *und Berthold fanden dann, dass frisch gefälltes Eisenoxyd* im Stande ist, das Arsentrioxyd vollständig unlöslich und unschädlich zu machen [2]). Nach der „Pharmacopoea Germanica“ wird das Antidotum arsenici bereitet, indem man aus 40 Theilen Eisenvitriol das normale Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, darstellt und daraus eine Lösung vom specifischen Gewichte 1,318 bereitet; 6 Theile derselben werden dann mit 12 Theilen Wasser verdünnt und ein Gemisch von 0,7 Theilen gelinde gebrannter Magnesia und 12 Theilen Wasser hinzugesetzt. Wenn dieses Mittel frühzeitig genug angewandt wird, so giebt es immer, bei Menschen wie bei Thieren, die besten Erfolge.

Arsenpentoxyd, As_2O_5.

(397) Das Arsen unterscheidet sich vom Phosphor, dem es sonst sehr ähnlich ist, dadurch, dass es beim Verbrennen an der Luft oder

[1]) Roscoe, Memoirs Lit. Phil. Soc., Manchester 6, 1860. — [2]) Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen 1834.

in Sauerstoff nur zu Trioxyd oxydirt wird, welches sich nicht direct mit mehr Sauerstoff verbindet. Behandelt man es aber mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von Wasser, so geht es in Arsensäure, $AsO(OH)_3$, über, und diese giebt bei dunkler Rothgluth Wasser ab, und das Arsenpentoxyd hinterbleibt als weisse, poröse Masse:

$$2\,AsO(OH)_3 = As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Erhitzt man stärker, so schmilzt es und zerfällt in Arsentrioxyd und Sauerstoff. Es hat das specifische Gewicht 3,734 (Karsten), löst sich langsam, aber reichlich in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft unter Bildung von Arsensäure.

Arsensäure, $AsO(OH)_3$.

(398) Die Arsensäure wurde 1775 zuerst von Scheele dargestellt durch Auflösen von Arsentrioxyd in Königswasser, ebenso durch die Einwirkung von Chlor auf dieses Oxyd in Gegenwart von Wasser:

$$As_4O_6 + 6\,H_2O + 4\,Cl_2 = 4\,AsO(OH)_3 + 8\,HCl.$$

Arsensäure bildet sich auch sehr leicht, wenn man das Trioxyd mit Salpetersäure erwärmt und wird auf diese Weise im Grossen gewonnen. Die entweichenden salpetrigen Dämpfe werden in Coksthürmen, durch welche Wasser läuft, condensirt.

Die im Handel vorkommende Säure ist eine dicke, sehr saure Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,0, welche bei starker Kälte durchsichtige Krystalle von der Formel $2\,AsO(OH)_3 + H_2O$ absetzt; die Krystalle schmelzen bei 100° und geben Wasser ab, wobei sich wasserfreie Orthoarsensäure als krystallinisches Pulver abscheidet.

Die Arsensäure schmeckt sauer und zugleich unangenehm metallisch und ist giftig, doch nicht so heftig wie das Trioxyd [1]).

Ihre concentrirte Lösung erzeugt auf der Haut Blasen, wie Brandwunden; erhitzt man sie bis 180°, so verliert sie Wasser, und es scheiden sich harte, glänzende Krystalle von Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, aus, welche beim Erhitzen auf 200° teigig werden und dann zu einer weissen, perlmutterglänzenden Masse von Metarsensäure, $HAsO_3$, erstarren.

Die Pyro- und die Metasäure lösen sich in Wasser unter Erhitzung und gehen dabei sogleich in gewöhnliche Arsensäure über; sie unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden Phosphorsäuren, welche auch in wässeriger Lösung bestehen können.

Das specifische Gewicht wässriger Arsensäure verschiedener Concentration ist (H. Schiff):

---

[1]) Wöhler u. Frehrichs, Ann. Chem. 45, 335.

Specif. Gewicht	Procent H_3AsO_4
1,7346	67,4
1,3973	45,0
1,2350	30,0
1,1606	22,5
1,1052	15,0
1,0495	7,5

Die Salze der Arsensäure oder Arseniate sind isomorph mit den entsprechenden Phosphaten, und durch die Vergleichung dieser Salze wurde Mitscherlich zur Entdeckung des Gesetzes des Isomorphismus geführt.

In ihren Reactionen und sonstigen Eigenschaften zeigen beide Klassen von Salzen grosse Uebereinstimmung; so geben die löslichen Arseniate mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und einem Magnesiumsalz einen krystallinischen Niederschlag von $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$, und mit einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure geben sie beim gelinden Erwärmen einen gelben Niederschlag, wie die Phosphate.

Sie lassen sich von den letzteren dadurch unterscheiden, dass sie in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen dunkel rothbraunen Niederschlag erzeugen. In neutraler Lösung mit Bleizucker oder in salpetersaurer Lösung mit Bleiessig versetzt, erhält man einen weissen Niederschlag von $Pb_3(AsO_4)_2$, der auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, unter Entwickelung knoblauchartig riechender Dämpfe reducirt wird.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsensäure oder in die mit Salzsäure versetzte Lösung eines Arseniates, so scheidet sich zunächst Schwefel ab und es entsteht arsenige Säure, welche dann als Arsentrisulfid, As_2S_3, gefällt wird. Diese Reaction geht in der Kälte nur sehr langsam von Statten, aber rascher bei 60° bis 70°.

Als dreibasische Säure bildet die Arsensäure drei Klassen von Salzen: normale, von welchen nur die Alkalimetalle in Wasser löslich sind, und zwei Reihen von sauren Salzen, wie Na_2HAsO_4 und NaH_2AsO_4. Erhitzt man die letzteren vorsichtig, so gehen sie in Natriumpyroarseniat, $Na_4As_2O_7$, und Natriummetaarseniat, $NaAsO_3$, über, welche nur im festen Zustande existiren und beim Auflösen in Wasser wieder die ursprünglichen Verbindungen bilden.

Die Arsensäure wird zur Darstellung des Anilinroths verwendet, und ihre Salze, namentlich das Natriumarseniat, werden in der Kattundruckerei benutzt.

Die Pyroarsensäure, $As_2O_3(OH)_4$, bildet sich, wie die Pyrophosphorsäure, durch Erhitzen der Arsensäure auf 140° bis 180°. Dieselbe bildet harte, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung lösen; die Lösung enthält alsdann Arsensäure.

Metaarsensäure, $AsO_2(OH)$, entsteht aus der Arsensäure, wenn man die Temperatur bis auf 210° steigert. Die Säure löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur schwer, in warmem Wasser leicht unter Rückbildung von Arsensäure.

Arsen und Schwefel.

Arsendisulfid, $As_2S_2 = \begin{matrix} As{=}S \\ | \\ As{=}S \end{matrix}$.

(399) Das Sulfid kommt als Mineral vor und wird Realgar oder Sandarach genannt. Strabo erwähnt schon, dass „Sandaraca“ in einem Bergwerke in Paphlagonien vorkomme; es findet sich in Andreasberg und sonstigen Orten mit anderen Arsenerzen zusammen, und kommt auch im Dolomit des St. Gotthards vor. In kleinen Kryställchen hat man es in der Lava des Vesuvs gefunden. Es bildet schiefe, monokline Prismen, welche eine rubin- oder morgenrothe Farbe besitzen, mehr oder wenig durchsichtig sind und das specifische Gewicht 3,5 bis 3,6 haben.

Wenn man es mit einer Lösung von Natriumbicarbonat auf 150° erhitzt, so löst es sich zuerst auf und scheidet sich dann in Krystallen ab (Sénarmont).

Das im Handel vorkommende rothe Arsenglas oder Arsenrubin ist künstliches Arsendisulfid, das in verschiedenen Arsenikwerken, dargestellt wird. In Freiberg benutzt man dazu arsenkies- und schwefelkieshaltige Erze, welche man gattirt, so dass sie etwa 15 Proc. Arsen und 27 Proc. Schwefel enthalten, und in Oefen mit je 12 Röhren der Sublimation unterwirft. Jede Röhre fasst 30 kg Erz und wird alle 12 Stunden beschickt. Das Product wird durch Umschmelzen mit Schwefel geläutert, um ihm die gewünschte Farbe zu ertheilen.

Das Arsenrubin ist eine rothe, an den Kanten durchscheinende glasige Masse, die keine constante Zusammensetzung hat; das Freiberger Product enthält gewöhnlich 75 Proc. Arsen und 25 Proc. Schwefel und das von Reichenstein in Schlesien ist ein Gemenge von 95 Proc. Disulfid mit 5 Proc. Schwefel.

Es wurde früher als Malerfarbe benutzt und dient zur Darstellung des indianischen Weissfeuers, welches ein Gemisch von zwei Theilen dieses Sulfides mit 24 Theilen Salpeter ist und beim Anzünden mit blendend weissem Lichte abbrennt. In der Gerberei wird die Verbindung, mit Kalk gemischt, zum Enthaaren der Thierfelle benutzt.

Arsentrisulfid, As_2S_3.

(400) Das Mineral, welches unter dem Namen Operment, Auripigment oder Rauschgelb bekannt ist, besteht aus dieser Verbindung und kommt mit anderen Arsenerzen vor. Es krystallisirt in monoklinen, goldgelben Prismen oder Blättchen, welche das specifische Gewicht 3,46 haben.

Wenn man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Arsentrioxyd leitet, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht; setzt man aber etwas Salzsäure hinzu, so entsteht sofort ein schön gelber Niederschlag von Arsentrisulfid. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelbrothen Flüssigkeit, welche bei ungefähr 700° ohne Zersetzung verdampft; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit blasser Flamme zu Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd. In den Alkalien und deren Carbonaten ist es löslich, wobei ein Arsenit und ein Thioarsenit entsteht:

$$2\,As_2S_3 + 4\,KOH = KAsO_2 + 3\,KAsS_2 + 2\,H_2O.$$

Setzt man Salzsäure zu der so erhaltenen Lösung, so fällt alles Arsen wieder als Trisulfid aus:

$$KAsO_2 + 3\,KAsS_2 + 4\,HCl = 4\,KCl + 2\,As_2S_3 + 2\,H_2O.$$

Das im Handel vorkommende künstliche Operment wird durch Sublimation von Arsentrioxyd mit Schwefel erhalten und ist ein Gemisch von Arsentrioxyd mit mehr oder weniger Schwefelarsen. Das sogenannte gelbe Arsenglas enthält gewöhnlich nur 1 bis 2 Proc. des Sulfides.

Das gelbe Schwefelarsen findet ähnliche Verwendung wie der Realgar, und wird auch beim Drucken von Indigo benutzt. Ein Gemisch von Operment, Wasser und gelöschtem Kalk bildet das sogenannte Rhusma, welches im Oriente zur Entfernung der Barthaare benutzt wird und dessen Wirkung auf der Bildung von Calciumhydrosulfid beruht.

Thioarsenite. Diese Salze, welche gewöhnlich Sulfarsenite genannt werden, stehen zum Trisulfid in derselben Beziehung wie Arsenite zum Trioxyd. Sie entstehen durch Verbindung des Trisulfides mit einem Metallsulfid. Sie zerfallen wie die Arsenite in verschiedene Gruppen und werden durch Säuren unter Ausfällung des Trisulfides zersetzt.

Die Thioarsenite der Alkalimetalle sind in Wasser mit gelber Farbe löslich, die der anderen Metalle sind farbige Niederschläge.

Arsenpentasulfid, As_2S_5.

(401) Das Pentasulfid erhält man durch Zusammenschmelzen von Trisulfid und Schwefel in den geeigneten Verhältnissen als eine

gelbe, leicht schmelzbare Masse, welche bei Luftabschluss sublimirt werden kann. Am leichtesten aber erhält man es, wenn man eine verdünnte Lösung von Natriumthioarseniat mit Salzsäure zersetzt (Fuchs):

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 3\,H_2S + As_2S_5.$$

Die Thioarsenite, auch Sulfarseniate genannt, entstehen, wenn man das Pentasulfid in dem Sulfid eines Alkalimetalles auflöst oder das Trioxyd mit einem Polysulfid behandelt:

$$As_2S_3 + K_2S_3 = 2\,KAsS_3.$$

Ferner erhält man sie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung eines Arseniates:

$$K_3AsO_4 + 4\,H_2S = K_3AsS_4 + 4\,H_2O.$$

Wie diese Formeln zeigen, existiren Ortho- und Methathioarseniate, ausserdem kennt man auch Dithiosalze, wie $K_4As_2S_7$.

Die Salze der Alkalimetalle lösen sich in Wasser mit gelber Farbe; die der übrigen Metalle sind gefärbte Niederschläge[1]).

Löst man Arsenpentasulfid in Alkalien, so entstehen nicht Arseniate und Sulfarseniate, wie man früher annahm, sondern, wie Mac Cay[2]) zeigte, Verbindungen von der Zusammensetzung R_3AsS_4 und R_3AsO_3S:

$$As_2S_5 + 6\,NH_4(OH) = AsS(SNH_4)_3 + AsS(ONH_4)_3 + 3\,H_2O,$$

oder:

$$2\,As_2S_5 + 6\,NH_4(OH) = 3\,AsS_2(SNH_4) + AsS(ONH_4)_3 + 3\,H_2O.$$

Nach Mac Cay entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Arsensäure, unter der Voraussetzung, dass die Menge des ersteren im Verhältniss zur letzteren klein ist, Sulfoxyarsensäure:

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O.$$

Erhitzt man aber die Lösung der Arsensäure und leitet zuerst in der Wärme, dann bis zum Erkalten, einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich nur Arsenpentasulfid.

Arsen und Selen.

Man kennt nur Verbindungen, welche neben den beiden Elementen auch Schwefel enthalten, und die von von Geriehten[3]) durch

---

[1]) Die Sulfide des Arsens sind von Nilson ausführlich untersucht worden. Journ. prakt. Chem. **12**, 331; **14**, 1 u. 145. — [2]) Chem. Zeitg. **15**, 476. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 29.

Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den betreffenden Verhältnissen darstellte.

Das Arsenselenosulfid, $AsSeS_2$, ist eine rothe, durchsichtige Masse, die einen stark glänzenden, tiefschwarzen Bruch zeigt und sich als Pulver in Ammoniumhydrosulfid mit braunrother Farbe löst.

Das Arsenthioselenid, $AsSSe_2$, ist eine undurchsichtige, krystallinische Masse, welche sich destilliren lässt und in Ammoniumhydrosulfid mit tiefgelber Farbe löslich ist.

Arsen und Phosphor.

Arsenphosphid, AsP.

Wenn man trockenen Arsenwasserstoff in Phosphortrichlorid leitet, so fällt diese Verbindung als ein braunrothes Pulver aus, welches in Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist und von concentrirter Salpetersäure unter Flammenerscheinung oxydirt wird. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt es in seine Bestandtheile, und mit wässerigen Alkalien erwärmt, giebt es Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und arsenige und phosphorige Säure [1]).

Ermittelungen des Arsens in gerichtlichen Fällen.

(402) Die Verbindungen des Arsens sind, mit wenigen Ausnahmen, giftig; ein besonders heftiges Gift ist, wie schon erwähnt, der weisse Arsenik, und da derselbe in Künsten und Gewerben vielfach benutzt wird und auch als Rattengift häufig Anwendung findet, so ist es nicht schwierig, sich denselben zu verschaffen. Da Arsenik farblos, geruchlos und fast geschmacklos ist, so können leicht unabsichtliche Vergiftungen damit vorkommen; aber auch der Giftmörder benutzt ihn zu seinen Zwecken.

„Bei gerichtlichen Untersuchungen auf Gifte hängt der Ausspruch des Gerichtes zunächst von dem Ergebnisse der chemischen Untersuchung ab; es ist selbstverständlich, dass der Chemiker nicht bloss die nöthigen chemischen Kenntnisse, sondern dass er auch die erforderliche Geschicklichkeit und Uebung in derartigen chemischen Untersuchungen haben muss. Deshalb sollen solche Untersuchungen im Interesse der Rechtspflege nicht dem ersten besten Apotheker oder Lehrer der Chemie übergeben, sondern nur einem hinreichend geübten Chemiker anvertraut werden; denn das corpus delicti, einmal verbraucht, lässt sich ja nicht wieder ersetzen. Der Chemiker, welcher

[1]) Janowski, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 216.

eine solche Untersuchung übernimmt, muss sich der Verantwortlichkeit, welche er übernimmt, bewusst sein [1])."

Bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Arsen in Speisen, Erbrochenem, im Mageninhalte und anderen Substanzen ist es nicht genügend, das Vorhandensein von Arsen nachzuweisen, sondern es ist durchaus erforderlich, die Menge desselben so annähernd als möglich zu bestimmen, um beurtheilen zu können, ob sie hinreichend war, die Krankheitserscheinungen oder den Tod veranlasst zu haben. Spuren von Arsen sind in der Natur sehr verbreitet und können in pharmaceutischen und chemischen Präparaten u. s. w. vorkommen. Die erste Aufgabe bei einer solchen Untersuchung ist, alle Reagentien, welche in Anwendung kommen, auf einen Arsengehalt zu prüfen; besonders nothwendig ist dieses für die Salzsäure, welche in grösserer Menge verbraucht wird und häufig Spuren von Arsen enthält. Zu diesem Zwecke verdünnt man reine Salzsäure mit dem gleichen Raumtheile Wasser, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und lässt sie in gut verschlossenen Gefässen stehen. Wenn kein gelber Niederschlag erfolgt, so ist sie rein; im anderen Falle lässt man absetzen und giesst die klare, arsenfreie Säure ab.

Bei einer Vergiftung mit weissem Arsenik wird fast immer mehr in den Magen gebracht, als zur Vergiftung nothwendig ist, und da er nur schwer löslich ist, so kann man häufig Körnchen desselben im Magen, Darmkanal oder den ausgebrochenen Massen auffinden. Mit

Fig. 203.

Hülfe einer Loupe untersucht man daher die Falten und die entzündeten Stellen des Magens und Darmes, sowie den Mageninhalt und liest vorhandene weisse Körnchen mit einer Pincette aus, wäscht sie mit Wasser, trocknet sie und bringt sie dann in ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase von Form und Grösse wie Fig. 203 und darüber einen vorher ausgeglühten Kohlensplitter, den man zum Glühen erhitzt

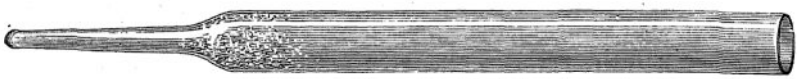
Fig. 204.

und dann, ohne die Kohle aus der Flamme zu bringen, das Röhrchen allmälig aufrichtet, so dass die Spitze zuletzt glühend wird; das verdampfende Trioxyd wird durch die Kohle zu Arsen reducirt, welches sich oberhalb der Kohle als Metallspiegel absetzt, Fig. 204. Nach dem

[1]) Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie 1, 741.

Erkalten nimmt man die Kohle heraus und erhitzt das Arsen, welches sich leicht verflüchtigt, und, wenn seine Menge nicht sehr beträchtlich ist, durch den Sauerstoff der Luft zu Trioxyd oxydirt wird, welches sich im unteren, weiteren Theile der Röhre als weisses Sublimat absetzt; Fig. 205, das, mit der Loupe betrachtet, aus diamantglänzenden Octaëdern bestehend erscheint.

Fig. 205.



Löst man es in wenig kochendem Wasser und setzt zu der erkalteten Lösung eine vollständig neutrale Lösung von Silberammoniumnitrat, so entsteht ein eigelber Niederschlag von Silberarsenit:

$$6\,H_2O + As_4O_6 + 12\,AgNH_3.NO_3 = 4\,Ag_3AsO_3 + 12\,NH_4.NO_3.$$

Man kann auch das Trioxyd in warmer Salzsäure lösen und dann Schwefelwasserstoffwasser zusetzen, welches gelbes Arsentrisulfid niederschlägt.

(403) Wenn der weisse Arsenik nicht in Substanz nachzuweisen ist, so entdeckt man ihn am einfachsten, indem man die zu untersuchende Masse, welche, wenn nothwendig, durch Zerreiben oder Zerschneiden zerkleinert werden muss, in einer Retorte mit Vorlage mit geschmolzenem Kochsalze oder reinem Steinsalze und reiner Schwefelsäure destillirt, wobei Arsentrichlorid entsteht, welches sich mit den Wasser- und Salzsäuredämpfen verflüchtigt. Zum Gelingen dieser Reaction ist es durchaus erforderlich, weniger Schwefelsäure anzuwenden, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlich ist, weil sonst durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure auf die organischen Körper Schwefeldioxyd entsteht. Das Destillat wird dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der arsentrisulfidhaltige Niederschlag, wie weiter unten angegeben ist, behandelt.

Diese Methode lässt sich nur dann anwenden, wenn man auf das Vorhandensein von Arsentrioxyd oder Arseniten prüfen will. Um sicher zu sein, ob überhaupt Arsenverbindungen anwesend sind oder nicht, verfährt man wie folgt:

In der zu untersuchenden Masse wird zunächst die organische Substanz so vollständig als möglich zerstört, wozu sich am besten das Verfahren von Fresenius und v. Babo eignet.

Der Mageninhalt oder der Magen und andere Organe werden durch Zerreiben oder Zerschneiden möglichst zerkleinert und in einer grossen Porcellanschale mit soviel Wasser verdünnt, dass ein dünner Brei entsteht. Man fügt dann so viel reine Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,12 zu, als etwa Trockensubstanz in der Masse enthalten ist, erwärmt auf dem Wasserbade, fügt alle 5 bis 10 Minuten 1 bis 2 g Kaliumchlorat hinzu und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte

Wasser, bis sich eine dünnflüssige, gleichartige, gelbe Masse gebildet hat; dann fügt man noch einige Gramm Kaliumchlorat hinzu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis aller Chlorgeruch verschwunden ist. In die filtrirte und auf etwa 70° erwärmte Lösung leitet man nun reinen Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht und lässt langsam unter fortgesetztem Einleiten des Gases erkalten. Die Flüssigkeit bleibt nun an einem mässig warmen Orte 24 Stunden stehen und, wenn der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, muss die Sättigung mit Schwefelwasserstoff wiederholt werden. Sobald die Flüssigkeit nach längerem Stehen deutlich nach dem Gase riecht, sammelt man den arsensulfidhaltigen Niederschlag auf einem Filter und behandelt das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff, um sicher zu gehen, dass alles Arsen ausgefällt ist.

(404) Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag enthält stets noch organische Körper, und der auf letztere Weise erzeugte kann ausserdem noch andere giftige Metalle wie Antimon, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber u. s. w. enthalten.

Man wäscht ihn zunächst mit schwefelwasserstoffhaltigem und dann mit reinem Wasser aus, und behandelt ihn mit verdünntem Ammoniak, welches das Schwefelarsen, die organische Substanz und kleine Mengen von Schwefelantimon, wenn solches vorhanden ist, auflöst. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem kleinen Porcellanschälchen wiederholt mit reiner, concentrirter Salpetersäure befeuchtet und eingedampft, bis er nur noch schwach gelblich erscheint; man neutralisirt dann mit etwas reinem Aetznatron und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand vermischt man mit der erforderlichen Menge eines fein zerriebenen Gemisches von einem Theile Natriumcarbonat und zwei Theilen Natriumnitrat und erhitzt im Porcellantiegel allmälig, bis die Masse ruhig schmilzt. Nach dem Erkalten weicht man die Masse mit wenig Wasser auf, filtrirt die Lösung und wäscht den Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol aus, wodurch alles etwa vorhandene Antimon als Natriumantimoniat zurückbleibt. Das Filtrat wird mit reiner Schwefelsäure eingedampft, um alle noch vorhandene Salpetersäure oder salpetrige Säure zu entfernen, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die Lösung, wie oben angegeben, bei 70° mit Schwefelwasserstoff behandelt und der gewaschene Niederschlag in verdünntem Ammoniak gelöst; die Lösung wird dann eingedampft und das zurückbleibende Arsensulfid gewogen.

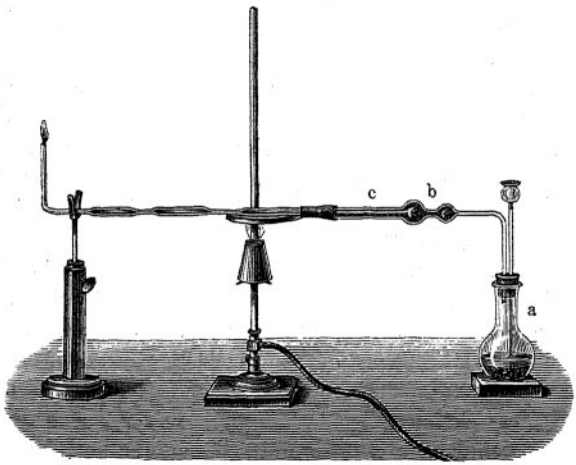
Sehr wesentlich ist, dass alle Chemikalien, welche bei diesen verschiedenen Operationen benutzt werden, chlorfrei sind, weil sonst sich flüchtiges Arsentrichlorid bilden kann (Wöhler).

(405) Die wichtigste Aufgabe ist nun, das Schwefelarsen in metallisches Arsen zu verwandeln, in welcher Form es dem Gerichte vorgelegt wird. Zu diesem Zwecke übergiesst man einen Theil desselben

mit reiner Salpetersäure, verdampft die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade und nimmt den trockenen Rückstand mit Wasser auf. Aus der Lösung, die Arsensäure enthält, gewinnt man das metallische Arsen am zweckmässigsten nach dem Verfahren von Marsh [1]), welches durch andere Chemiker, namentlich Berzelius, verbessert worden ist [2]).

Man benutzt dazu den Apparat Fig. 206, welcher aus einer 100 bis 200 ccm haltigen Gasentwickelungsflasche *a* besteht, welche mit

Fig. 206.



einer Trichterröhre und einer Kugelröhre *b* versehen ist, in die man etwas Baumwolle bringt, um etwa überspritzende Flüssigkeit zurückzuhalten; die Kugel ist mit einer Röhre *c* verbunden, welche Stückchen von Aetzkali enthält, die das Gas trocknen und ihm jede Spur von Säure entziehen. Die Trockenröhre steht weiter in Verbindung mit der Reductionsröhre, welche aus hartem Glas ausgezogen wird, das eine Lichte von etwa 6 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm hat (Fig. 207).

Fig. 207.

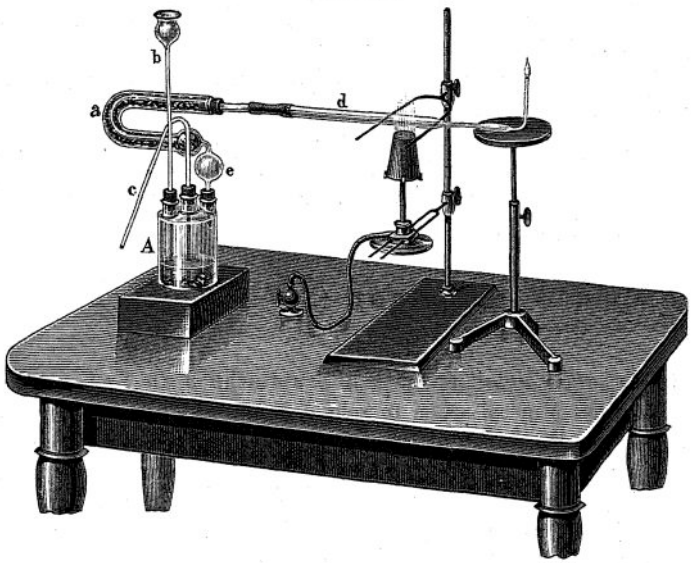
In die Flasche bringt man reines, gekörntes Zink und etwas Wasser, um die Trichterröhre abzusperren, und giesst dann durch die letztere allmälig ein vollständig erkaltetes Gemisch von einem Theile Schwefelsäure und drei Theilen Wasser ein. Sobald alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, erhitzt man die der Trockenröhre zunächst liegende Stelle der Röhre 15 Minuten zum lebhaften Glühen und leitet das entweichende Gas durch die Spitze, welche nach unten gerichtet ist, durch eine verdünnte Lösung von Silbernitrat. Wenn sich nach dieser Zeit im Rohre kein dunkler Anflug zeigt und die Silberlösung

[1]) New. Edin. Phil. Journ. 1826, S. 229. — [2]) Berzelius, Jahresb. **17**, 191; **20**, 190; **22**, 175.

klar bleibt, so sind die Materialien frei von Arsen. Man giesst dann die zu prüfende Lösung nach und nach hinzu und erhitzt das Reductionsrohr etwas vor der ersten Verengung, damit der Spiegel sich in derselben absetzt, und wenn sich genügend Arsen gebildet hat, erhitzt man nach und nach die anderen Stellen der Röhre in derselben Weise.

Eine andere Form dieses Apparates, welche R. Otto construirt hat, ist in Fig. 208 dargestellt; die Trockenröhre *a* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst Stückchen von Aetzkali, um Säure oder Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, und dann gekörntes Calciumchlorid.

Fig. 208.



Während des Glühens entweicht fast immer etwas unzersetzter Arsenwasserstoff, und das angezündete Gas brennt daher mit bläulicher Flamme, welche auf hineingehaltene Porcellanschälchen dunkle Arsenflecken absetzt.

Man kann auch das Gas in eine verdünnte Silberlösung leiten, welche den Arsenwasserstoff vollständig unter Abscheidung von Silber in arsenige Säure verwandelt. Zum Gelingen des Versuches ist es nothwendig, dass sich beim Erwärmen der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bilden kann, der das Arsen aus der Lösung bringt; ferner dürfen keine Nitrite, Nitrate und Chloride oder freies Chlor anwesend sein. Ueber Einzelheiten dieses Verfahrens und andere Methoden zur Nachweisung von Arsen verweisen wir auf die unten aufgeführten Werke [1]).

[1]) Fresenius, Qualitative Analyse. Otto, Ausmittelung der Gifte, und Neues Handwörterbuch der Chemie.

(406) Wie schon erwähnt, dient das Arsentrioxyd zur Darstellung des Scheele'schen und Schweinfurter Grüns, und die Arsensäure wird zur Fabrikation der Anilinfarben benutzt. Diese Farben werden zum Tapetendruck verwendet und können dann nachtheilig auf die Gesundheit wirken, entweder durch den Staub, welcher sich von ihnen ablöst, oder dadurch, dass sich aus ihnen an feuchten Wänden Arsenwasserstoff bildet (s. §. 389, S. 585). Um Arsen in einer Tapete nachzuweisen, kann man das Verfahren von Reinsch[1]) benutzen. Man löst die Farbe in Salzsäure auf und bringt in die erwärmte Lösung ein Stückchen blanken Kupferblechs, welches sich bei Gegenwart von Arsen bald stahlgrau färbt. Um es weiter zu prüfen, wäscht man mit Wasser, trocknet und erhitzt es dann in einem Probirröhrchen. Ein Theil des Arsens verflüchtigt sich dann und wird oxydirt und das Arsentrioxyd setzt sich als weisser Anflug ab, welchen man, wie schon angegeben ist, weiter untersucht. Dieses Verfahren lässt sich aber nur anwenden, wenn die Arsenmenge nicht zu gering ist, da beim Erhitzen des Bleches der grössere Theil in Verbindung mit Kupfer zurückbleibt. Die Anwesenheit kleiner Mengen ermittelt man daher am besten mit dem Apparate von Marsh.

Antimon (*Stibium*).

Sb = 119,6.

(407) Dieses Metall findet sich hauptsächlich als Spiessglanz, Sb_2S_3, welches Mineral schon in sehr früher Zeit, wie noch jetzt, im Orient von den Frauen zum Bemalen und Vergrössern der Augenbrauen benutzt wurde. Diese Anwendung wird schon im alten Testament erwähnt, wie bei Ezechiel: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμούς σου*, „schminkest du deine Augen mit Spiessglanz", und im zweiten Buch der Könige: *ἐστιμμίσατο τοὺς ὀφθαλμοὺς ἀυτῆς*, „sie schminkte ihre Augen mit Spiessglanz". Im Hebräischen und Arabischen wird der Spiessglanz „Kohl" genannt, und dieses Wort geht als Alcool oder Alkohol in andere Sprachen über. Die obige Stelle aus Ezechiel heisst daher im Spanischen: „alcoholaste tuos ojos". Im Mittelalter wurde dann mit Alkohol jedes sehr feine Pulver bezeichnet und zuletzt dieser Name auf den Weingeist übertragen, wo Näheres darüber berichtet werden soll. Dioskorides nennt es *στίμμι* und erwähnt, es heisse auch *πλατυόφθαλμον*, die Augen erweiternd, *γυναικεῖον*, Weibern zukommend, und bei Plinius wird es *stibium* genannt. In den lateinischen Uebersetzungen Geber's, welcher ebenfalls mit dieser Substanz arbeitete, heisst sie *antimonium* und, wo bis zu Lavoisier's Zeit dieses Wort oder *stibium* ohne Zusatz gebraucht wird, ist stets die Schwefelverbindung des Metalls darunter zu verstehen. Die Benennung Spiess-

[1]) Schweigg. Journ. 53, 377.

glas, die später in Spiessglanz umgewandelt wurde, findet sich zuerst bei Basilius Valentinus, welcher die Antimonverbindungen zuerst genau und ausführlich untersuchte. In seinem „Triumphwagen des Antimonii" sagt er: „Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materie etwas sage, so soll man das und dieses wissen, dass diese Materia von den Arabern in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Asinat; die Chaldäer habens *Stibium* intitulirt. In der lateinischen Sprache hat man es bis auf den jetzigen Tag *Antimonium* geheissen. Die sich aber der unsern deutschen Muttersprach allein einfältig beflissen, haben dieselbe Materia für ein Spiessglas ausgerufen zu nennen, aus denen Ursachen, weil solche Materia spiessig und ein Glas daraus zu machen ist."

Dioskorides erwähnt, dass man das rohe Antimon, um es zu rösten, unter Daraufblasen erhitzen solle: denn stärker erhitzt, schmelze es wie Blei, woraus Einige geschlossen haben, dass er das Metall gekannt habe, was Andere bezweifeln, wohl mit Unrecht; denn Berthelot, welcher das Bruchstück einer alten chaldäischen Vase untersuchte, fand, dass es aus reinem Antimon bestand [1]), das Metall also schon in früher Zeit bekannt war. Seine Darstellung wird zuerst von Basilius Valentinus beschrieben, aber nicht als etwas Neues; er nennt es Spiessglaskönig oder auch Blei des Antimonii, da man, wie schon erwähnt, jedes Halbmetall als Abart eines wirklichen Metalls betrachtete. Trotzdem Valentinus das Antimon so genau untersuchte, so wurde es doch noch im 16. Jahrhundert von Einigen, wie Libavius, mit Wismuth verwechselt.

Ausser als Spiessglanz findet sich das Antimon in vielen anderen Mineralien. Es kommt selten in gediegenem Zustande und als Arsenantimon, As_3Sb_2 vor; gewöhnlich findet es sich als Trisulfid in Verbindung mit basischen Sulfiden und ist in diesen Thioantimoniten häufig zum Theil durch Arsen ersetzt; von diesen sind zu erwähnen Eisenantimonglanz, $FeSb_2S_4$, Kupferantimonglanz, $Cu_2Sb_2S_4$, Bleiantimonglanz, $PbSb_2S_4$, Silberantimonglanz, $Ag_2Sb_2S_4$, Bleiantimonit, $Pb_2Sb_2S_5$, Antimonbleiblende, $Pb_3Sb_2S_6$, Bournonit oder Antimonbleikupferblende, $(Cu_2Pb)_2Sb_2S_6$, Rothgültigerz, $Ag_6Sb_2S_6$, Sprödglaserz, $Ag_{10}Sb_2S_8$ u. s. w. Ferner findet es sich als Antimonsilber, Ag_2Sb_2, Antimonnickel, NiSb, Antimonnickelglanz, $Ni(SSbAs)_2$, Antimonblüthe, Sb_2O_3, Antimonocker, Sb_2O_4, Stiblith, $Sb_2O_4 + H_2O$ u. s. w.

In geringer Menge hat man es in Eisenerzen, Stahlquellen, Steinkohlen und im Flusssand gefunden.

(408) Die Darstellung des Metalles aus Spiessglanz ist eine sehr einfache Operation. Um dasselbe von Quarz oder anderen erdigen Beimischungen zu befreien, schmilzt man es in cylinderförmigen, auf-

[1]) Compt. rend. 104, 265.

recht stehenden Retorten, welche ein Loch im Boden haben, aus dem das geschmolzene Sulfid in Töpfe abläuft; manchmal nimmt man dieses Ausschmelzen auch in Flammöfen vor. Das so gereinigte Sulfid wird dann entweder mit Eisen zusammengeschmolzen, welches Niederschlagsarbeit genannt wird, oder man röstet es, um es in Oxyd zu verwandeln, welches man dann mit Kohle oder rohem Weinstein reducirt. Valentinus beschreibt schon diese beiden Methoden; in seiner „Wiederholung des grossen Steins der uralten Weisen" sagt er: „Das *Antimonium* ist ein Herr in der Medicin; aus ihm wird mit Weinstein und Saltz ein König gemacht; so man dem Spiessglas im Schmelzen etwas von Stahl-Eisen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, so die Weisen vor mir den philosophischen Signalstern geheissen haben." Im „Triumphwagen des Antimonii" schreibt er vor: „Man nimmt gut Ungerisch Spiessglass, und auch so viel rohen Weinstein und halb soviel Salpeter; diese Stück zusammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fliessen lassen, und nach diesem ausgegossen in ein Giessbuckel und erkalten lassen, so findet man einen *regulum*."

Um das durch Rösten in Oxyd verwandelte Erz zu reduciren, versetzt man es entweder mit 20 Proc. gepulverter Holzkohle, welche mit concentrirter Sodalösung getränkt ist, oder man mischt es mit 10 Proc. rohem Weinstein und schmilzt in grossen Thontiegeln. In England versetzt man das rohe Salz mit etwa der Hälfte seines Gewichtes von Weissblechabfällen, schmilzt ebenfalls in Graphittiegeln und giesst in conische Formen aus. Man trennt dann das rohe Metall von dem daraufsitzenden, hauptsächlich aus Eisensulfid bestehenden „Stein" und schmilzt es wieder unter Zusatz von etwas Natriumsulfat und Schlacke, die von der folgenden Operation stammt. Das Metall wird nach dem Erkalten in kleine Stücke zerschlagen und auf je 60 Theile mit 2 Theilen Perlasche und 5 Theilen Schlacke von derselben Operation nochmals geschmolzen und dann in flache, quadratische Formen ausgegossen, wobei es vollständig mit der Schlacke bedeckt sein muss, damit es langsam erkaltet und auf der Oberfläche eine eigenthümliche, durch das krystallinische Gefüge bedingte, sternförmige Zeichnung zeigt (*Regulus antimonii stellatus*), welche im Handel verlangt wird; man gewinnt es auch jetzt in Schachtöfen und reinigt das Product, welches 2 bis 10 Proc. Schwefel und 6 bis 23 Eisen enthält, in Flammöfen, deren Herdsohle aus einer eisernen Schale besteht.

Wie aus der oben angeführten Stelle von Valentinus hervorgeht, kannte er dieses Verhalten; aber er macht ausdrücklich darauf aufmerksam, dass der Regulus, welcher keinen Stern zeige, doch vollkommen einerlei mit dem sei, welcher einen solchen habe. Er sowohl wie andere Chemiker glaubten, dass das sternförmige Gefüge nur dann entstehe, wenn man bei der Darstellung Eisen anwende; viele Alchemisten dagegen glaubten, die richtige Darstellung des *Reguli antimonii*

stellati hänge nicht allein von einem Eisengehalte, sondern auch von der günstigen Constellation der Planeten ab; diese Ansicht herrschte noch zu Boyle's Zeit, welcher indessen schon angiebt, dass man auch ohne Eisen einen Spiessglanzkönig mit Stern darstellen könne, und Lemery eifert noch 1675 in seinem „Cours de chymie" gegen den Aberglauben, dass der Planet Mars etwas mit der Bildung des Sternes zu thun habe.

Das im Handel vorkommende Antimon enthält häufig Spuren von Arsen, sowie Silber, Gold, Eisen, Blei, Kupfer und manchmal etwas Schwefel. Um es zu reinigen, schmilzt man nach Liebig[1]) 16 Theile mit zwei Theilen Natriumcarbonat und einem Theil Schwefelantimon eine Stunde lang zusammen, trennt den Regulus von der Schlacke und schmilzt wieder eine Stunde mit 1,5 Theilen Natriumcarbonat und wiederholt diese Operation mit einem Theil dieses Salzes, wobei man nach Schiel[2]) von Zeit zu Zeit etwas Salpeter zusetzt. Durch dieses wiederholte Schmelzen wird nur dann alles Arsen entzogen, wenn genügend Eisen vorhanden ist, weshalb man nöthigenfalls etwa 2 Proc. Eisensulfid zusetzen muss[3]).

Nach einer von Wöhler angegebenen und von Meyer[4]) etwas abgeänderten Methode reinigt man das Metall, wenn es nur Arsen enthält, indem man 1 Theil mit 1,25 Theilen Natriumnitrat und 0,5 Theilen Natriumcarbonat innig mischt und glüht. Die zerriebene Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, wobei reines Natriummetantimoniat zurückbleibt, welches man mit der Hälfte seines Gewichtes Weinstein oder auch mit Kohle und Soda zusammenschmilzt.

Das meiste Antimon wird in England gewonnen, wo man hauptsächlich ausländisches Erz, namentlich das von Borneo, verarbeitet.

In neuerer Zeit werden die Antimonerze mit einer Lösung von Schwefelnatrium extrahirt, und aus dieser Flüssigkeit wird das Antimon elektrolytisch abgeschieden. Wendet man auf 3,4 kg Grauspiessglanz 7,2 kg krystallisirtes Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) an, so entsteht eine Lösung, welche annähernd der Formel $Sb_2S_3 + 3Na_2S$ entspricht. Die Lösung wird mit einem Strom von 40 bis 50 Ampère pro Quadratmeter, bei einer Spannung von 2 bis $2^1/_2$ Volt., zersetzt.

Die Zersetzung erklärt sich in folgender Weise. Der Strom spaltet drei Molekeln Wasser in seine Bestandtheile:

$$3H_2O = 3H_2 + 3O.$$

An der Kathode findet folgender Vorgang statt:

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S + 3H_2 = Sb_2 + 6NaHS.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 22. — [2]) Ibid. **104**, 223. — [3]) Bensch, ibid. **63**, 273. — [4]) Ibid. **66**, 238.

Das Natriumhydrosulfid wird an der Anode durch den frei werdenden Sauerstoff in Natriumdisulfid verwandelt:

$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,H_2O + 3\,Na_2S_2\ ^{1}).$$

Die Abscheidung des Antimons aus der Lösung in Schwefelnatrium ist bereits 1885 von A. Classen[2]) behufs quantitativer Bestimmung ausgeführt worden und hat W. Borchers die Bedingungen für fabrikmässige Darstellung ermittelt. Siemens u. Halske liessen sich ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Antimon patentiren (D. R. P. 68973)[3]), welches auf gleicher Grundlage beruht.

(409) Das Antimon ist glänzend silberweiss, hat nach langsamem Erstarren ein ausgezeichnetes, grobblätteriges, krystallinisches Gefüge; beim raschen Erkalten dagegen wird es körnig blätterig; es krystallisirt in stumpfen, fast wie Würfel aussehenden Rhomboëdern und hat das specifische Gewicht 6,71 bis 6,86. Das Antimon findet sich in blätterigen Massen bei Sahl in Schweden, Andreasberg am Harz, Přibram in Böhmen, in der Dauphiné, in Canada, Nordamerika, Mexico, Chili und Borneo und enthält dasselbe gewöhnlich Silber, Eisen und Arsen; das specifische Gewicht des Minerals beträgt 6,5 bis 6,7. Es ist hart und so spröde, dass es sich leicht pulvern lässt; bei 432° schmilzt es und verdampft bei lebhafter Rothgluth an der Luft oder in einem Gasstrome; in einem Strome von Wasserstoff destillirt es bei Weissgluth. Nach Carnelley und Williams siedet es zwischen 1090 und 1450°. Wie aber Mensching und V. Meyer fanden, liegt der Siedepunkt viel höher; es verdampft aber unterhalb desselben und giebt bei 1437° einen Dampf, welcher das specifische Gewicht 12,4 hat, woraus hervorgeht, dass die Molekel des Antimons nicht wie beim Phosphor und Arsen aus vier Atomen besteht. Die Genannten fanden übrigens, dass auch die Dampfdichte dieser Elemente bei sehr hoher Temperatur abnimmt[4]).

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Antimon nicht merkbar an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es zu Oxyd, welches, wenn man es vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt, einen dichten, weissen Rauch bildet, der sich als weisser Beschlag absetzt. Hört man mit dem Blasen auf, so fährt das geschmolzene Metall fort zu glühen und überzieht sich mit Krystallnadeln von Oxyd, und lässt man es von einer gewissen Höhe auf ein mit einem Rande versehenes Blatt Papier fallen, so zersprüht es in viele Kügelchen, welche unter Umherhüpfen mit grossem Glanz verbrennen. Kaltes Wasser, sowie schwefelsäurehaltiges, greifen es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; aber bei Rothgluth zersetzt es Wasserdampf und wird zu Oxyd. Von Salzsäure wird es in der Wärme und von Königswasser schon in der Kälte

---

[1]) Vergleiche W. Borchers: Elektro-Metallurgie (Braunschweig, bei M. Bruhn). — [2]) Ber. deutsch. chem. Gesellschaft 1885, S. 1104. — [3]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1894, S. 234. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **240**, 317.

gelöst; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen in Antimonsulfat. Mit den Elementen der Chlorgruppe, Schwefelgruppe, Phosphor und Arsen geht es direct Verbindung ein, und mit Antimonchlorid vereinigt es sich unter gewissen Umständen zu einem eigenthümlichen Körper, welcher explosives Antimon genannt wird und von Gore[1]) entdeckt wurde. Er erhielt es durch Elektrolyse einer sauren Lösung des Trichlorides vom specifischen Gewichte 1,35 oder einer Lösung des Trioxydes in der fünf- bis sechsfachen Menge Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,12, wobei Antimon als positiver und Kupfer oder Platin als negativer Pol diente. Das auf dem letzteren sich abscheidende Metall bildet einen grauen, metallglänzenden Ueberzug mit amorphem Bruch vom specifischen Gewichte 5,78 und enthält neben etwas freier Salzsäure 4,8 bis 7,9 Proc. Antimonchlorid. Ritzt man es mit einer Metallspitze oder berührt man die Substanz mit einem glühenden Draht, so zersetzt es sich unter Erhitzung und Abgabe des Chlorides, und auf 200° erhitzt, zerstäubt es unter Explosion. Unter kaltem Wasser zerrieben, zeigt es keine Veränderung, aber erhitzt man es auf 75°, so zerspringt es unter Zischen, Salzsäure geht in Lösung und das Wasser trübt sich durch Ausscheidung von basischem Chlorid. Aehnliche Producte bilden sich bei der Elektrolyse der sauren Lösungen des Bromides und Jodides.

Das Antimon dient zur Darstellung von Brechweinstein und anderer pharmaceutischen Präparate, welche im Folgenden beschrieben werden; ferner bildet es mit verschiedenen Metallen für die Technik wichtige Legirungen. Fällt man die Lösung des Trichlorides mit Zink, so erhält man es als ein feines Pulver, welches Antimonschwärze genannt wird und dazu dient, Gypsfiguren und anderen Gegenständen das Aussehen von Eisen oder Stahl zu geben.

(410) Antimonlegirungen. In seinem „Triumphwagen“ sagt Valentinus, das Antimon werde, ausser zu Medicamenten, auch noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewissen Constellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man Siegel und Charaktere (Amulete) giesse, die besondere Wirkung haben sollen; man giesse auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus.

Antimonblei mit 20 Proc. Antimon und mehr kommt im Handel als Hartblei vor. Das deutsche Letternmetall ist ebenfalls Antimonblei mit gewöhnlich 15 Proc. Antimon; in England nimmt man mehr Antimon und setzt Zinn und zuweilen etwas Kupfer zu, welche die Dauerhaftigkeit erhöhen[2]); die Untersuchung englischer Schriftmetalle ergab:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **108**, 245; **109**, 203. Pfeifer, ibid. **209**, 161. — [2]) Varrentrapp, Dingl. polyt. Journ. **175**, 38.

Blei	55,0	61,3	69,2
Antimon . . .	22,7	18,8	19,5
Kupfer	22,1	20,2	9,1
Zinn	—	—	1,7

Ein gutes Schriftmetall erhält man, indem man 2 kg Zinn unter Kohlenpulver schmilzt, 1 kg Kupferblechschnitzel, dann 5 kg Blei und endlich nach starkem Erhitzen 2 kg Antimon zugiebt. Von dieser Legirung setzt man 1 kg gewöhnlichem, aus 25 kg Blei und 5 kg Antimon dargestelltem Schriftmetall zu und vergiesst so kalt als möglich, da dadurch die Lettern schärfer ausfallen [1]).

Gutes Letternmetall ist hart, ohne spröde zu sein, und dehnt sich beim Erstarren aus, was nothwendig ist, damit es die Formen genau ausfüllt.

Britanniametall. Diese silberähnliche Legirung, die vielfach zur Anfertigung von Löffeln, Bechern, Kannen u. s. w. dient, besteht hauptsächlich aus Zinn und Antimon und enthält häufig noch andere Metalle, wie folgende Analysen zeigen:

	Britannia-metall		Plate-pewter	Ashbury-metall	Métal argentin
Zinn	85,7	81,9	89,3	77,8	85,5
Antimon	10,4	16,2	7,1	19,4	14,5
Kupfer	1,0	—	1,8	—	—
Zink	2,9	1,9	—	2,8	—
Wismuth	—	—	1,8	—	—

Weissguss oder Antifrictionsmetall wird hauptsächlich für Achsenlager von Locomotiven verwandt und hat einen wechselnden Antimongehalt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupfer	7	8	—	5	—	1,5
Zinn	82	80	—	85	20	45,5
Blei	—	—	84	—	60	40,0
Antimon	11	12	16	10	20	13,0
	100	100	100	100	100	100,0

I. Westphälische Bahn; II. Bergisch-Märkische Bahn; III. Ostbahn; IV. Mehrere Bahnen, sehr empfohlen; V. Berlin-Hamburger Bahn; VI. Babbits Metall, welches in England für das beste gilt.

Die Legirung zu Schiffsnägeln besteht aus drei Theilen Zinn, zwei Theilen Blei und einem Theil Antimon.

Regulus veneris nannten die Alchemisten eine purpurfarbene Legirung von Antimon und Kupfer. Nach Ball hat sie die Zusammensetzung Cu_2Sb; ausserdem existirt die Verbindung Cu_4Sb, welche eine weisse Farbe und muscheligen Bruch hat [2]).

[1]) Ber. Entw. chem. Ind. 1, 982. — [2]) Journ. Chem. Soc. 1888, 1, 167.

Messinggegenstände können mit prachtvollen Lüsterfarben überzogen werden, wenn man sie in eine heisse Lösung von einem Theil Brechweinstein, einem Theil Weinstein in drei Theilen Wasser, zu dem drei bis vier Theile Salzsäure und ebenso viel Antimonpulver zugesetzt sind, taucht.

Antimon und Wasserstoff.

(411) Antimonhydrid oder Stibin, SbH_3, wurde zuerst von L. Thompson[1]) und fast gleichzeitig von Pfaff[2]) und anderen Chemikern dargestellt; es bildet sich, wenn freiwerdender Wasserstoff mit einer löslichen Antimonverbindung zusammenkommt, sowie, wenn eine Legirung von Kalium oder Natrium mit Antimon durch Wasser zersetzt wird, oder wenn man eine Legirung von Zink und Antimon mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, sowie, wenn man zu einer sauren, Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit Antimonoxyd fügt. Alle diese Methoden liefern ein unreines Gas, welches viel freien Wasserstoff enthält.

Nach F. Jones[3]) erhält man relativ reines Gas, wenn man eine concentrirte Lösung von Antimon in starker Salzsäure auf einen grossen Ueberschuss von granulirtem oder gepulvertem Zink tropfen lässt; das so erhaltene Gas zersetzt sich zum Theil und überzieht das Innere der Gasentwickelungsflasche mit einem glänzenden Ueberzug von Antimon, während das entweichende höchstens 4 Proc. Antimonwasserstoff enthält; es riecht ekelerregend und schmeckt höchst unangenehm. Wasser nimmt bei 10^0 etwa 4 bis 5 Volumprocente auf; Fische sterben in solchem Wasser nach einigen Stunden, erholen sich aber wieder, wenn man sie kurz vor dem Tode wieder in frisches Wasser bringt. Antimonwasserstoff ist leicht entzündlich und verbrennt mit grünlicher Flamme und weissem Rauch von Antimonoxyd; leitet man das Gas durch eine glühende Glasröhre, so setzt sich dicht hinter der erhitzten Stelle metallisches Antimon als glänzender Spiegel ab; erhitzt man denselben stark, so bilden sich unter der Loupe erkennbare Metallkügelchen. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Gas; leitet man es in Aetzlauge, so färbt sie sich allmälig tiefbraun und zuletzt scheidet sich ein schwarzes Pulver aus; die braune Lösung absorbirt begierig Sauerstoff und entfärbt sich, wenn man sie mit Luft schüttelt. Der schwarze Körper scheint die Formel $SbOH_3$ zu haben; er ist sehr veränderlich und wird beim Aufbewahreu reicher an Antimon.

Leitet man Antimonwasserstoff durch Silbernitratlösung, so scheidet sich schwarzes Silberantimonid, $SbAg_3$, aus, dem metallisches Silber beigemischt ist, welches durch die Einwirkung des freien Wasserstoffes

[1]) Berzelius, Jahresber. 18, 235. — [2]) Pogg. Ann. 40, 135. — [3]) Journ. Chem Soc. 1876, 1, 641.

auf das Nitrat entsteht. Schwefel unter dem Einflusse des Lichtes oder beim Erhitzen über 100° zersetzt das Gas und überzieht sich mit einer Schicht von orangerothem Antimonsulfid (Jones):

$$2\,SbH_3 + 6\,S = Sb_2S_3 + 3\,H_2S.$$

Schwefelwasserstoff wirkt im Lichte ähnlich ein:

$$2\,SbH_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,H_2$$

Antimon und Sauerstoff.

(412) Ueber die Anzahl der Oxyde des Antimons herrschte früher grosse Unsicherheit; Thénard unterschied 1800 sehr verschiedene, Proust dagen 1804 nur zwei und Berzelius zeigte dann 1812, dass die folgenden existiren:

Antimontrioxyd	Sb_4O_6,
Antimontetroxyd	Sb_2O_4,
Antimonpentoxyd	Sb_2O_5.

Dieselben sind alle säurenbildende Oxyde und das erstere zugleich ein schwach basisches Oxyd.

Antimontrioxyd, Sb_4O_6, kommt als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz, auch nach Basilius Valentinus, Valentinit genannt, mit anderen Antimonerzen, durch deren Oxydation es entstanden ist, vor, und bildet perlglänzende, weisse, manchmal durch Eisen und andere Metalle röthlich, grau oder braun gefärbte, rhombische Krystalle vom specifischen Gewichte 5,566. Seltener findet es sich in Gemeinschaft mit anderen Antimonmineralien, als Senarmontit, welcher in farblosen und grauen Regulär-octaëdern krystallisirt und das specifische Gewicht 5,2 bis 5,3 hat. Es ist also isodimorph mit Arsenoxyd und kann in beiden Formen künstlich erhalten werden.

Erhitzt man das Metall oder das Sulfid in einem schräg liegenden Tiegel, so bildet sich bei Rothgluth ein lockeres, weisses Oxyd, das sich beim stärkeren Erhitzen im oberen Theile des Tiegels als *Flores antimonii* in glänzenden Nadeln absetzt, welche zuweilen mit Octaëdern gemengt sind; dieselben bilden sich durch Sublimation des rhombischen Oxydes und gehen beim raschen Erhitzen wieder in dieses über[1]). Aus einer heiss gesättigten Lösung des Oxydes oder Chlorides in Natriumcarbonat scheiden sich ebenfalls beide Formen aus (Mitscherlich). Antimonoxyd erhält man auch, wenn man eines seiner Salze mit Wasser zersetzt, wodurch basische Salze gefällt werden, die man zuerst mit heissem Wasser, dann mit Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser wäscht und den Rückstand glüht. Man erhält es so als weisses, krystallinisches Pulver; auch durch Oxydation des Metalles

[1]) Terreil, Compt. rend. 62, 302.

mit sehr verdünnter und nicht überschüssiger Salpetersäure kann es dargestellt werden. Es ist in Wasser kaum löslich, wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei 1560° verflüchtigt es sich rasch und giebt einen Dampf, welcher das specifische Gewicht 19,9 hat, entsprechend der Molecularformel Sb_4O_6 [1]). Es ist unlöslich in Schwefelsäure und Salpetersäure, leicht löslich in Salzsäure und Weinsäure und den Aetzalkalien. An der Luft erhitzt, nimmt es Sauerstoff auf; die Gegenwart höherer Oxyde erkennt man nach Bunsen leicht daran, dass auf Zusatz von Kaliumjodid zur salzsauren Lösung Jod frei wird, was man leicht an der Farbenveränderung oder besser durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nachweist:

$$Sb_2O_5 + 10\,HCl + 10\,KJ = 2\,SbJ_3 + 10\,KCl + 2\,J_2 + 5\,H_2O.$$

Das natürlich vorkommende Weissspiessglanzerz, wie es zur Unterscheidung von natürlichem Schwefelantimon oder Grauspiessglanzerz genannt wird, war möglicherweise schon den Alten bekannt; Plinius sagt nämlich, dass es zwei Arten von Stibium gebe: *Duo ejus genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et argentior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, dehiscens.*“ Vielleicht aber verstand er unter dem weiblichen das durch Rösten des Sulfides erhaltene Präparat, dessen Darstellung er und Dioskorides erwähnen; auch Geber spricht davon; ausführlicher wird die Operation aber erst von Basilius Valentinus beschrieben, welcher sagt: „Man kann aus dem gemeinen *regulo* des Spiessglases gar schöne herrliche Blumen oder *flores* bereiten, roth, gelb und weiss, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird.“ Derselbe wusste auch sehr gut, dass Weissspiessglanz ein Antimonerz ist, denn er sagt: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstsuchende weiter berichtet sein von dem *antimonio*, dass ein grosser Unterschied ist zwischen dem Spiessglas; einer ist schön rein und einer güldischen *proprietät* und Eigenschaft, derselbe, welcher ein güldischen Art ist, hat viel *mercurium* (metallisches Princip), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen *complexion* nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweissglänzenden Spitzen erzeigend und durchzogen.“

Das durch Rösten des mit Eisen bereiteten Metalles dargestellte Oxyd hiess früher *nix ferri*, da man glaubte, zu seiner Bildung sei ein Eisengehalt wesentlich.

Antimonige Säure und die Antimonite.

(413) Antimonige Säure, $2\,HSbO^2 + 3\,H_2O$, bildet sich, wenn man Kupfervitriol zu einer Lösung von Antimonsulfid in Kalilauge

[1]) V. und C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1282.

fügt, bis das Filtrat mit Säuren einen weissen Niederschlag von obiger Zusammensetzung giebt [1]). Von den Antimoniten sind die des Natrons krystallisirt erhalten worden [2]).

Natriumantimonit, $NaSbO_2 + 3H_2O$, scheidet sich aus der heissen Lösung des Oxydes in Natronlauge in glänzenden Octaëdern aus, welche in Wasser schwer löslich sind.

Saures Natriumantimonit, $NaH_2Sb_3O_6$, erhält man aus der sehr concentrirten Lösung in grossen, in Wasser fast unlöslichen Krystallen, welche, wie die vorigen, dem asymmetrischen Systeme anzugehören scheinen.

Salze des Antimontrioxydes.

(414) Von diesen werden die Haloïdverbindungen später beschrieben werden; die normalen Salze der Oxysäuren sind in Wasser unlöslich und werden durch dasselbe, namentlich in der Wärme, zersetzt, indem sich zuerst basische Salze bilden, welche bei längerer Einwirkung von Wasser alle Säure abgeben und Trioxyd zurücklassen.

Antimontrisulfat, $Sb_2(SO_4)_3$, erhält man durch Erhitzen des Metalles oder Oxydes mit concentrirter Schwefelsäure als weisse Masse, die aus massig concentrirter Säure in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt [3]) und von Wasser in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz zerlegt wird. Erhitzt man basisches Antimonchlorid mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich das basische Sulfat, $Sb_2O(SO_4)_2$, in kleinen, glänzenden Krystallen, welche von Alkohol in ein weisses Pulver von der Formel $Sb_2O_2(SO_4)$ umgewandelt werden. Durch kochendes Wasser erhält man aus den vorhergehenden Verbindungen das Salz $Sb_4O_5(SO_4)$.

Antimontetroxyd und Hypoantimoniate.

(415) Antimontetroxyd, Sb_2O_4, wird auch antimonsaures Antimonoxyd genannt, da es sich in vielen Stücken wie eine Verbindung des Trioxydes mit dem Pentoxyd verhält. Es ist ein weisses Pulver, das sich beim starken Erhitzen der beiden anderen Oxyde, sowie des Metalles an der Luft bildet. Es ist weder schmelzbar noch flüchtig, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb und löst sich nur schwierig in Säuren. Die Antimonasche, welche sich beim Rösten des Grauspiessglanzes an der Luft bildet, ist unreines Tetroxyd und wurde früher zur Darstellung von Antimonpräparaten verwandt. Dasselbe kommt auch als Cervantit mit anderen Antimonerzen vor. Antimon-

---

[1]) Schaffner, Ann. Chem. Pharm. **51**, 182. — [2]) Terreil, Ann. chim. phys. [4] **7**, 350. — [3]) Schultz-Sellack, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 13.

tetroxyd bildet mit basischen Oxyden Salze, welche man Hypoantimoniate nennen kann.

Kaliumhypoantimoniat, $K_2Sb_2O_5$, erhält man durch Schmelzen des Tetroxydes mit Aetzkali und Ausziehen der Schmelze mit kaltem Wasser als weisse Masse, die in heissem Wasser löslich ist; auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheidet sich Kaliumdihypoantimoniat, $K_2Sb_4O_9$, ab und durch Doppelzersetzung mit anderen Metallsalzen erhält man verschiedene unlösliche Hypantimoniate, von welchen einige als Mineralien vorkommen, wie Romeït, $CaSb_2O_5$, welcher durch Mangan oder Eisen gelblich bis röthlich gefärbt ist, in tetragonalen Pyramiden krystallisirt und bei St. Marcel in Piemont vorkommt, und Ammiolit, der sich als rothes Pulver in Chili findet und ein durch Zinnober roth gefärbtes Kupferhypoantimoniat, wahrscheinlich $CuSb_2O_5$, ist.

Antimonpentoxyd und die Antimonsäuren.

(416) Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, erhält man durch wiederholtes Eindampfen des gepulverten Metalles oder der niederen Oxyde mit Salpetersäure und mässiges Erhitzen des Rückstandes als hellgelbes Pulver, welches das specifische Gewicht 5,6 hat und in Wasser so gut wie unlöslich ist, aber blaues Lackmuspapier röthet. Es ist auch in Salpetersäure unlöslich, löst sich langsam, aber vollständig in concentrirter Salzsäure, verflüchtigt sich vollständig beim Erhitzen mit Salmiak und bildet zwei saure Hydroxyde, denen zwei Reihen von Salzen entsprechen.

Antimonsäure, $HSbO_3 + 2H_2O$, wird durch Zersetzung eines ihrer Salze mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erhalten und wurde früher unter dem Namen *materia perlata* als Heilmittel benutzt. Es ist ein zartes, weisses Pulver, das beim gelinden Erwärmen sein Wasser abgiebt und etwas in Wasser löslich ist. Die Antimonsäure löst sich nicht in kaltem Ammoniak, aber leicht in Kalilauge.

Metantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, entsteht durch Zersetzung des Pentachlorides mit heissem Wasser; der lufttrockene Niederschlag hat die Formel $H_4Sb_2O_7 + 2H_2O$ [1]), und dieselbe Zusammensetzung hat der Volgerit, welcher als Mineral bei Constantine in Algier vorkommt. Bei 100° getrocknet, wird sie wasserfrei; sie löst sich etwas leichter in Wasser als die Antimonsäure und ist auch in kaltem Ammoniak löslich. Erhitzt man sie auf 200° oder bewahrt sie unter Wasser auf, so geht sie in Antimonsäure über.

[1]) Daubrawa, Liebig's Ann. 186, 110.

Antimoniate und Metantimoniate.

(417) Die Antimoniate sind nach Berzelius hauptsächlich von Fremy[1]) und von Heffter[2]) untersucht worden, und die Metantimoniate hat Fremy dargestellt.

Kaliumantimoniat, $KSbO_3$, kann man durch Verpuffen von einem Theil des Metalles mit vier Theilen Salpeter und Auswaschen mit warmem Wasser als weisses Pulver erhalten, welches sich nur beim längeren Kochen mit Wasser grösstentheils löst. Dampft man die Lösung ein, so erhält man das Salz als krystallinische, oder wenn man zu stark eindampft, als gummiartige Masse, welche wechselnde Mengen von Wasser enthält und sich leicht in warmem Wasser löst. Zersetzt man eine Lösung des normalen Salzes mit Kohlendioxyd, so erhält man ein blendend weisses, wasserhaltiges Pulver des sauren Salzes, $2KSbO_3 + HSbO_3$, und kocht man das normale Salz längere Zeit mit Wasser, so erhält man einen Rückstand von $4KSbO_3 + 2HSbO_3 + 9H_2O$. Dieses Salz wurde schon von Basilius dargestellt und von den medicinischen Chemikern als *antimonium diaphoreticum ablutum* viel verwendet. Das nicht ausgewaschene Präparat, wie es durch Verpuffen des Metalles oder Sulfides mit Salpeter erhalten wird, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts als Heilmittel unter dem Namen *antimonium diaphoreticum non ablutum* berühmt. Libavius und Andere behandelten den Rückstand mit Säuren und ihr *antimonium diaphoreticum* bestand daher hauptsächlich aus Antimonsäure.

Natriumantimoniat, $2NaSbO_3 + 7H_2O$, erhält man durch Verpuffen des Metalles oder Sulfides mit Chilisalpeter und Auswaschen der Schmelze mit Wasser als weisse Masse, welche auch in kochendem Wasser schwer löslich ist, bei 200° zwei Molekeln Wasser abgiebt und erst bei Rothgluth wasserfrei wird.

Ammoniumantimoniat, NH_4SbO_3, bildet sich beim Auflösen der Säure in warmem Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist und leicht Ammoniak abgiebt. Es entsteht auch, wenn man frisch gefälltes Antimontrisulfid mit Ammoniak und einer Lösung von Wasserstoffdioxyd übergiesst, wobei auch Ammoniumsulfat entsteht. Setzt man Alkohol zur Lösung, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von $NH_4SbO_3 + 3H_2O$, welcher sich auch auf Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Metantimonsäure in Ammoniak bildet[3]).

Die Antimoniate der anderen Gruppen sind entweder sehr schwer löslich in Wasser oder unlöslich und werden durch Doppelzersetzung

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 316, 357, 499 u. **22**, 204. — [2]) Pogg. Ann. **86**, 418; **98**, 293. — [3]) Raschig, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 2743.

meist als krystallinische Niederschläge erhalten, welche durch schwache Säuren unter Bildung saurer Salze zersetzt werden, während stärkere Säuren daraus Antimonsäuren abscheiden. Fast alle Antimoniate lösen sich in starker Salzsäure.

Normales Bleiantimoniat, $Pb(SbO_3)_2$, ist ein weisser, käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag; das basische Salz, $Pb_3(SbO_3)_2(OH)_4 + 2H_2O$, kommt bei Nertschinsk am Ural als Bindheimit in knolligen oder erdigen, verschieden gefärbten Massen vor. Ein anderes basisches Salz, welches in der Oelmalerei als Neapelgelb Verwendung findet, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von einem Theil Brechweinstein, zwei Theilen Bleinitrat und vier Theilen Kochsalz; das Gemenge erhält man zwei Stunden im Schmelzen und zieht dann mit Wasser aus.

Normales Kaliummetantimoniat, $K_4Sb_2O_7$, erhält man durch Schmelzen des gewöhnlichen Antimoniates, am besten des gummiartigen, mit der dreifachen Menge von Kali, Auflösen der Schmelze in Wasser und Eindampfen in warzigen, zerfliesslichen Krystallen, die durch kaltes Wasser in freies Alkali und das saure Salz $H_2K_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ zersetzt werden, welches ein krystallinisches Pulver bildet, das schwer in kaltem Wasser, leichter in solchem von 40° bis 50° löslich ist. In der Lösung verwandelt es sich leicht in das gummiartige Antimoniat. Erhitzt man es auf 200°, so wird es wasserfrei und verwandelt sich bei 300° in gewöhnliches Kaliumantimoniat.

Knorre und Olschewsky konnten das normale Salz nicht erhalten und bezweifeln dessen Existenz [1]).

Natriummetantimoniat. Das normale Salz ist nicht näher untersucht; saures Natriumantimoniat, $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich nur wenig in heissem Wasser. Man erhält es als krystallinischen Niederschlag, der allmälig entsteht, wenn man eine Lösung des Kaliumsalzes zu der eines Natriumsalzes fügt, weshalb man Kaliummetantimoniat als Reagens auf Natrium benutzt; selbst wenn die Lösung nur 0,1 Proc. des letzteren enthält, setzt sich nach 12 Stunden noch ein krystallinisches Pulver ab; Zusatz von Alkohol beschleunigt die Fällung, freie Alkalien dagegen verhindern sie; die Salze von Lithium, Ammonium, der Erdalkalimetalle und andere geben ebenfalls Fällungen und müssen daher zuerst entfernt werden, ehe man auf Natrium prüft.

Die gewöhnlichen Antimoniate verhalten sich zu den Metallsalzen ähnlich wie die Metaphosphate zu den Pyrophosphaten und sollten consequenter Weise wie diese bezeichnet werden; aber dieses würde Verwirrung hervorbringen, da sich obige Namen ganz eingebürgert haben.

---

[1]) Raschig, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 3043.

Antimon und Chlor.

(418) Antimontrichlorid, $SbCl_3$. In seinem „Triumphwagen“ sagt Valentinus: „Nimm getödtetes Quecksilber, so schön glänzend und rein sublimirt worden (Aetzsublimat), und gutes Spiessglas auch so viel; die reib unter einander und destillire sie: — solch Oehl ist erstlich weiss und gesteht wie Eis oder geronnene Butter.“ Dieses Präparat wurde *butyrum antimonii* genannt und als quecksilberhaltig angesehen, bis 1648 Glauber zeigte, dass dieses nicht der Fall ist, und man es auch durch Destillation des Spiessglases mit Vitriolöl und Kochsalz oder mit Salzsäure darstellen kann. Man erhält es auch durch Erhitzen von Antimonsulfat mit Natriumchlorid, sowie von überschüssigem Antimon oder Schwefelantimon in trockenem Chlorgas.

Antimontrichlorid ist eine krystallinische Masse, die bei 73,2° schmilzt und bei 223° siedet (Meyer u. Freye); der farblose Dampf hat das specifische Gewicht 8,1. An feuchter Luft zerfliesst es zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Verdampfen über Schwefelsäure wieder Krystalle des wasserfreien Chlorides liefert. Die Lösung des Chlorides erhält man am einfachsten durch Kochen des Sulfides mit starker Salzsäure. Destillirt man sie in einer Retorte, so gehen erst Wasser und überschüssige Salzsäure über und dann das wasserfreie Chlorid. Die concentrirte Lösung, welche das specifische Gewicht 1,35 hat, wird auch flüssige Antimonbutter genannt und zum Bräunen von Eisenwaaren, wie Flintenläufen, und zu pharmaceutischen Zwecken benutzt.

Das wasserfreie Chlorid giebt mit trockenem Ammoniak die spröde, weisse Verbindung $SbCl_3, NH_3$, welche beim Erhitzen das Ammoniak wieder abgiebt. Mit verschiedenen Metallchloriden bildet es lösliche und krystallisirbare Doppelsalze.

Verdünnt man die saure Lösung des Chlorides mit Wasser, so erhält man einen weissen Niederschlag eines basischen Chlorides; diese Fällung wurde schon von Basilius beobachtet, und Paracelsus, welcher es als Heilmittel benutzte, schrieb vor, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den *mercurium vitae*. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde es besonders von dem Arzte V. Algarotus in Verona in Gebrauch gebracht, welcher es *pulvis angelicus* nannte; aber es wurde mehr allgemein unter dem Namen *pulvis Algaroti* bekannt.

Die Bildung des Niederschlages wird durch die Gegenwart von Weinsäure und viel freier Salzsäure verhindert; seine Zusammensetzung wechselt je nach der Art der Darstellung. Mischt man 10 Theile von festem Trichlorid mit 17 Theilen Wasser und lässt stehen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, so erhält man kleine Rhomboëder von SbOCl, die man mit Aether wäscht, um mitgerissenes Chlorid zu entfernen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Erhitzen gleicher Molekeln von Trichlorid und absolutem Alkohol auf 140° in

zugeschmolzenen Röhren. Mischt man einen Theil des Chlorides mit drei Theilen Wasser, filtrirt rasch ab und wäscht mit Aether, so erhält man denselben Körper als amorphes Pulver.

Beim Erhitzen giebt es Trichlorid ab, und das basische Chlorid $Sb_4O_5Cl_2$ bleibt zurück, welches man auch als amorphen Niederschlag erhält, wenn man das Chlorid mit 5 bis 50 Theilen Wasser zersetzt; derselbe wird ebenfalls allmälig krystallinisch und bildet schiefe, seidenglänzende Prismen. Zersetzt man das Chlorid mit der dreifachen Menge heissen Wassers und lässt einige Stunden bei 60° stehen, so erhält man schwach graue, der Soda ähnliche Krystalle, die ebenfalls die Zusammensetzung $Sb_4O_5Cl_2$ haben [1]).

Bei Anwendung von grösseren Wassermengen bilden sich noch basischere Chloride, welche, wenn man sie wiederholt mit Wasser auskocht, in das Trioxyd übergehen; schneller geschieht dieses, wenn man etwas Natriumcarbonat zusetzt. Löst man Antimondioxyd in siedendem Antimonchlorid, so erhält man beim Erkalten eine perlgraue, krystallinische Masse von der Zusammensetzung $SbOCl + 7SbCl_3$. Antimontrisulfid bildet in ähnlicher Weise die Verbindung $SbSCl + 7SbCl_3$, die zerfliesslich ist und von absolutem Alkohol in die röthlich-gelbe, amorphe Verbindung $2SbSCl + 3Sb_2S_3$ verwandelt wird.

Antimon und Fluor.

(419) Antimontrifluorid, SbF_3, wird durch Destillation von Quecksilberfluorid mit Antimon als dichte, schneeweisse Masse erhalten. Verdampft man eine Lösung des Oxydes in überschüssiger Flusssäure, so erhält man das Fluorid in rhombischen Pyramiden. Es ist zerfliesslich und wird durch Wasser nicht zersetzt, verdampft man aber die Lösung ohne Zusatz von Flusssäure, so bildet sich ein basisches Fluorid. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet das Antimontrifluorid schön krystallisirende Doppelsalze, welche auf eine Molekel des letzteren eine, zwei oder drei der Alkalifluoride enthalten. Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $2SbF_3 + 1^1/_2(NH_4)_2SO_4$ wird als Beize angewendet.

Antimonpentafluorid, SbF_5, wird durch Auflösen von Antimonsäure in Flusssäure erhalten und bleibt beim Abdampfen als gummiartige Masse zurück, welche sich beim Erhitzen zersetzt. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es nur schwer krystallisirbare Doppelsalze.

(420) Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, wurde von H. Rose 1835 entdeckt; es entsteht durch directe Verbindung von Antimon mit Chlor, welche sich unter Feuererscheinung vereinigen, und bildet sich auch leicht, wenn man das geschmolzene Trichlorid mit Chlorgas sättigt.

[1]) Sabanajew, Zeitschr. Chem. 1871, S. 204.

Est ist eine gelbe, rauchende, widrig riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zu Krystallen erstarrt, die bei — 6° schmelzen, leicht flüchtig ist und bei der Destillation theilweise in Chlor und Trichlorid zerfällt. Unter dem Drucke von 22 mm dagegen siedet es ohne Zersetzung bei 79°, während unter denselben Bedingungen das Trichlorid erst bei 113,5° kocht [1]). Bringt man es mit der erforderlichen Menge eiskalten Wassers zusammen, so entsteht das Monohydrat, $SbCl_5 + H_2O$, das aus Chloroform in dünnen Blättern krystallisirt, welche bei etwa 90° schmelzen und an der Luft zerfliessen [2]). In mehr kaltem Wasser löst es sich zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich über Schwefelsäure Krystalle von $SbCl_5 + 4H_2O$ abscheiden [3]), die in Chloroform unlöslich sind (Anschütz und Evans). Da das Pentachlorid so leicht Chlor abgiebt, so wird es in der organischen Chemie zur Chlorirung vieler Körper benutzt; mit Cyanwasserstoff bildet es die weisse, krystallinische Verbindung $SbCl_5 + 3HCN$, welche sich schon unter 100° unter theilweiser Zersetzung verflüchtigt. Auch mit verschiedenen Chloriden geht es Verbindungen ein, wie $SbCl_5 + SCl_4$, $SbCl_5 + PCl_5$ und $SbCl_5 + POCl_3$, welche feste Körper sind.

Erhitzt man drei Molekeln von Antimonpentachlorid mit einer Molekel Pentoxyd auf 140°, so erhält man zwei Oxychloride, Sb_3OCl_{13} und $Sb_3O_4Cl_7$, welche sich, da sie bei verschiedener Temperatur schmelzen, trennen lassen. Das erstere ist eine weisse, krystallinische, äusserst zerfliessliche Masse, die bei 85° schmilzt, während die zweite gelbliche Krystalle bildet, die bei 97,5° schmelzen [4]).

Antimon und Brom.

(421) Antimontribromid, $SbBr_3$. Gepulvertes Antimon verbindet sich mit Brom unter Feuererscheinung; das Tribromid sublimirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 90° und siedet bei 275° (Meyer und Freyer); es ist zerfliesslich und wird durch Wasser unter Bildung eines basischen Bromides zersetzt. Giebt man überschüssiges Antimonpulver zu einer Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff, so erhält man beim Verdampfen das Tribromid in Octaëdern; ein Pentabromid ist nicht bekannt.

Antimon und Jod.

(422) Antimontrijodid, SbJ_3. Beide Elemente vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung und bei Anwendung grösserer Mengen mit Explosion. Es ist eine braunrothe, krystallinische Masse,

---

[1]) Anschütz u. Evans, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1994. — [2]) Anschütz u. Evans, Ann. Chem. Pharm. **239**, 285. — [3]) Weber, Pogg. Ann. **125**, 86. — [4]) W. C. Williams, Journ. Chem. Soc. 1872, S. 122.

die ein zinnoberrothes Pulver giebt, und aus siedendem Schwefelkohlenstoff in sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 171° zu einer granatrothen Flüssigkeit, sublimirt schon bei wenig höherer Temperatur, siedet zwischen 414° bis 427° (Carnelley und Williams) und bildet einen violettrothen Dampf, welcher bei höherer Temperatur scharlachroth wird. Wasser zersetzt es unter Bildung eines gelben Oxyjodides und mit verschiedenen Jodiden bildet es krystallisirte Doppelsalze.

Antimonpentajodid, SbJ_5, erhält man als dunkelbraune, krystallinische Masse, wenn man Antimon mit überschüssigem Jod in einer mit Kohlendioxyd gefüllten, zugeschmolzenen Röhre auf 130° erhitzt. Es schmilzt bei 78° bis 79° und zerfällt leicht in Jod und Trijodid[1]).

Antimon und Schwefel.

(423) Antimontrisulfid, Sb_2S_3, findet sich als Antimonglanz oder Stibnit in den krystallinischen und älteren geschichteten Felsarten und ist ziemlich verbreitet; in grösserer Menge kommt es vor in Ungarn, Siebenbürgen, im Banat, am Harz, in Westphalen, Oberfranken, im Schwarzwald, in Böhmen, in der Auvergne, in Cornwall, Estremadura, in Algier, auf Corsica, in Sibirien, Amerika, Australien, Japan und Ostindien, wo es sich namentlich massenhaft auf Borneo findet. Es krystallisirt in Prismen und bildet gewöhnlich strahlig krystallinische, metallisch glänzende, grauschwarze Massen; in grossen, glänzenden, prachtvoll ausgebildeten Krystallen kommt es in Japan vor. Es färbt wie Graphit ab, lässt sich leicht pulvern und ist leicht schmelzbar; sein specifisches Gewicht ist 4,62. Der im Handel vorkommende rohe Spiessglanz, *Antimonium crudum*, wird durch Aussaigern des Erzes, wie schon oben angegeben ist, gewonnen, und findet sich im Handel in der Form abgestumpfter Kegel oder der Gestalt der Töpfe, in denen das geschmolzene Sulfid aufgesammelt wurde. Dieselben sind aussen schwarz, auf dem Bruch grau, metallglänzend und krystallinisch.

Wie erwähnt, wurde der Spiessglanz schon in früher Zeit als Augenschminke und auch als äusserliches Arzneimittel angewandt. Die Alchemisten arbeiteten viel mit diesem Körper, den sie hauptsächlich zur Reinigung des Goldes benutzten und *judex ultimus*, *lupus metallorum* u. s. w. nannten.

Antimontrisulfid existirt auch im amorphen Zustande und wurde schon in dieser Gestalt von Basilius Valentinus auf eine später unbeobachtet gebliebene Weise dargestellt; er sagt nämlich, der rohe Spiessglanz könne zu einem rothen Körper sublimirt werden, wenn man ihn mit armenischem Salz mische. Hierbei entstehen nämlich

[1]) Pendleton, Chem. News 48, 97.

Antimonchlorid und Ammoniumsulfid, welche sich beim Erkalten wieder in die ursprünglichen Verbindungen umsetzen, wobei das Antimonsulfid sich als rothes Pulver abscheidet.

Glauber erwähnt dann, aber undeutlich, die Lösung und Wiederabscheidung des Spiessglanzes in Aetzlauge, und ebenso Lemery, welcher deutlicher darüber spricht; aber erst 1714 wurde das rothe Schwefelantimon bekannter, als ein Carthäusermönch in Paris, welchen die Aerzte aufgegeben hatten, durch den Klosterbruder Simon mittelst einer Arznei gerettet wurde, welche zuerst von einem deutschen Apotheker, einem Schüler Glauber's, dargestellt wurde, und die der Apotheker de la Ligerie in Paris verkaufte. Dieselbe ward bald als *poudre des chartreux* oder Carthäuserpulver berühmt; Simon legte ihr den Namen *Alkermes minerale* bei. Die Vorschrift zu ihrer Bereitung erkaufte die französische Regierung 1720 für eine ansehnliche Summe von de la Ligerie und machte sie bekannt. Sein Verfahren bestand darin, Spiessglanz mit Potasche zu kochen und die klare Lösung erkalten zu lassen, wobei sich der Kermes als rothbraunes Pulver abschied. Stabel fand dann 1728, dass, wenn man Kalilauge nimmt, man ebenfalls ein rothes Pulver bekommt, von dem 1738 Mender zeigte, dass es ein wahrer Kermes ist, und C. J. Geoffroy fand 1735, dass man dasselbe Präparat erhält, wenn man Spiessglanz mit kohlensaurem Alkali schmilzt und die so erhaltene Spiessglanzleber mit Wasser auskocht.

Er glaubte, dieser Körper sei eine Verbindung von Antimon, Schwefel und Alkali. Andere, wie Baumé, leugneten den Alkaligehalt und nahmen an, der Schwefel sei im Spiessglanz mit dem Metall und im Kermes mit Antimonkalk verbunden. Noch andere Ansichten wurden aufgestellt, bis Rose 1825 und Fuchs 1833 zeigten, dass der Kermes amorphes Schwefelantimon ist.

Zur Darstellung des Kermes, der noch vor 60 Jahren ein sehr geschätztes Arzneimittel war, hat man verschiedene Methoden, welche fast alle ein Präparat liefern, dem wechselnde Mengen von freiem und mit Alkali verbundenem Antimonoxyd beigemischt sind, weshalb es stets genau nach der Vorschrift der Pharmakopoe dargestellt werden soll. Nach der Pharmakopoea Germanica I. soll man das *Stibium sulfuratum rubeum* durch zweistündiges Kochen von einem Theil fein verriebenem Spiessglanz mit 25 Theilen krystallisirter Soda und 250 Theilen Wasser gewinnen, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt und zuletzt die Flüssigkeit in etwas heisses Wasser filtrirt wird.

Um oxydfreies, amorphes Trisulfid zu gewinnen, kocht man die krystallisirte Verbindung mit Kalilauge bei Luftabschluss, filtrirt die verdünnte, heisse Lösung, fällt sie mit Schwefelsäure, kocht den abfiltrirten Niederschlag mit sehr verdünnter Säure, wäscht mit kaltem Wasser aus und entfernt etwa noch vorhandenes Oxyd durch Behandeln

mit Weinsäurelösung. Das so erhaltene Präparat ist bei 100° getrocknet wasserfrei und bildet ein rothbraunes, lockeres, abfärbendes Pulver, welches leichter löslich in Salzsäure, den fixen Alkalien und ihren Carbonaten ist, als die krystallisirte Verbindung, in die sie durch Schmelzen übergeht. Umgekehrt erhält man durch Eingiessen des geschmolzenen Spiessglanzes in viel kaltes Wasser eine amorphe, bleigraue, in dünnen Schichten hyacinthroth erscheinende Masse vom specifischen Gewichte 4,15, welche beim Zerreiben ein dunkelrothbraunes Pulver giebt.

Fällt man eine saure Lösung des Trichlorides oder eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Brechweinstein (§. 428) mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerothen, wasserhaltigen Niederschlag von amorphem Sulfid, welcher erst bei 200° wasserfrei wird und sich schwarz färbt.

Die schwarze Modification des Trisulfides lässt sich auch auf nassem Wege erhalten, wenn man 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm Chlorwasserstoffsäure (zwei Theile concentrirte Säure und ein Theil Wasser) löst, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, kocht und einen Strom von Kohlendioxydgas einleitet. Das auftretende orangefarbene Schwefelantimon geht theilweise in Lösung, während das schwarze Trisulfid sich ausscheidet[1]). Dasselbe zeigt unter dem Mikroskope dieselbe Krystallform wie der Grauspiessglanz.

Erhitzt man das Trisulfid in einem Strome von Wasserstoff, so wird es zu Metall reducirt; in Stickstoff dagegen lässt es sich sublimiren.

Das krystallisirte Antimonsulfid findet, ausser zur Gewinnung anderer Antimonpräparate, auch Anwendung in der Feuerwerkerei und zur Darstellung gewisser Zündsätze, für die Zündpillen der früheren Zündnadelgewehre und bei der Herstellung schwedischer Streichhölzer.

(424) Thioantimonite entstehen durch Verbindung des Trisulfides mit basischen Sulfiden. Die der Alkalimetalle erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile; sie sind braun oder schwarz, und wenn sie viel basisches Sulfid enthalten, leicht in Wasser löslich. Mit steigendem Antimongehalte aber werden diese Antimonschwefellebern schwer löslich und zuletzt unlöslich. Dieselben Verbindungen bilden sich durch Auflösen des Trisulfides in wässerigen Sulfiden, und mit antimonigsaurem Salz gemengt, wenn man das Trisulfid mit einem Alkali oder Carbonat schmilzt oder darin auflöst:

$$2\,Sb_2S_3 + 4\,KOH = 3\,KSbS_2 + KSbO_2 + 2\,H_2O.$$

Aus den Lösungen fällen Säuren amorphes Trisulfid, und an der Luft absorbiren sie begierig Sauerstoff.

---

[1]) Mitchell, Chem. News 67, 291.

Von den Thioantimoniten der Schwermetalle kommen viele als Erze vor; dieselben sind schon früher erwähnt worden; ihre nähere Beschreibung gehört der Mineralogie an.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5. Basilius erwähnt schon, dass wenn man Spiessglanz lange mit einer scharfen Lauge koche, Essig aus der Flüssigkeit einen rothen Körper fälle, und Quercetanus nannte 1603 in seiner „Pharmacopoea" ein aus Spiessglanzschwefelleber mit Säuren gefälltes Präparat *Sulphur auratum*. Glauber lehrte 1654 in seiner „Pharmacopoea spagyrica" die bei der Darstellung des Spiessglanzkönigs erhaltenen Schlacken mit Essig zu fällen und pries das Präparat als *Panacea antimonalis* oder *Sulphur purgans universale* an.

Der Goldschwefel, wie dieses Präparat auch genannt wird, wurde bald ein beliebtes Heilmittel und zuerst aus einer an der Luft mehr oder weniger oxydirten Lösung von Antimonschwefelleber, welche Thioantimoniat enthält, dargestellt. Fällt man dieselbe fractionirt mit Salzsäure, so fällt zuerst brauner Kermes und zuletzt orangefarbiger Goldschwefel aus, welcher deshalb auch *Sulphur auratum tertiae praecipitationis* genannt wurde. Später kochte man Spiessglanz mit Alkalilauge unter Zusatz von Schwefel und fällte mit Säure; jetzt stellt man erst ein reines Thioantimoniat dar; am besten eignet sich dazu das gut krystallisirende Natriumsalz, von dem man 10 Theile in 16 Theilen Wasser löst und diese Flüssigkeit allmälig und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 3,3 Theilen reiner Schwefelsäure und 100 Theilen Wasser giesst. Der Niederschlag wird mit destillirtem Wasser gut gewaschen und bei gelinder Wärme an einem dunklen Orte getrocknet.

Antimonpentasulfid ist ein feines, orangerothes Pulver, welches leicht löslich in wässerigen Alkalien und deren Sulfiden und bei Abschluss von Luft in warmem Ammoniak ist; es löst sich auch in den Carbonaten der Alkalimetalle, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt es in Trisulfid und Schwefel, und kocht man es mit Salzsäure, so scheidet sich Schwefel aus, Schwefelwasserstoff entweicht und Trichlorid geht in Lösung.

Der Goldschwefel, sowie das rothe Trioxyd, werden, ausser als Arzneimittel, auch zum Rothfärben von vulcanisirtem Kautschuk benutzt.

Natriumthioantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$, wird auch nach seinem Entdecker Schlippe's Salz genannt; man erhält es durch Kochen von Trisulfid, Schwefel, Aetznatron oder Soda und Kalk mit der hinreichenden Menge von Wasser, oder, indem man 16 Theile wasserfreies Natriumsulfat mit 13 Theilen Spiessglanz und 5 Theilen Holzkohle schmilzt, mit Wasser behandelt und die Lösung mit 2,5 Theilen Schwefel kocht.

Es krystallisirt in grossen, farblosen oder gelblichen, regelmässigen Tetraëdern, welche alkalisch reagiren und kühlend salzig, schwefel-

leberartig und zugleich bitterlich metallisch schmecken. Es löst sich bei 15° in 2,9 Theilen Wasser und wird aus dieser Lösung durch Weingeist gefällt. Die wasserhaltigen Krystalle bedecken sich an feuchter Luft mit einem kermesfarbigen Ueberzuge; erhitzt man sie bei Luftabschluss, so entweicht das Wasser und das wasserfreie Salz schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, in Wasser löslichen Masse.

Kaliumthioantimoniat, $K_3SbS_4 + 9H_2O$, wird in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz erhalten und bildet zerfliessliche Krystalle.

Baryumthioantimoniat, $Ba_3(SbS_4)_2 + 6H_2O$, erhält man durch Lösen von frisch gefälltem Goldschwefel in Baryummonosulfid und Fällen mit Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln. Das Calciumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, fällt auf Zusatz von Alkohol als ölige Flüssigkeit aus.

Die Thioantimoniate der anderen Gruppen sind fast alle unlöslich in Wasser und werden durch Doppelzersetzung ihrer löslichen Salze mit Natriumthioantimoniat als gelbe, rothe, braune oder schwarze Niederschläge erhalten.

(425) Antimonoxysulfid, SbS_2O, findet sich als Antimonblende oder Rothspiessglanzerz in nadelförmigen Krystallen oder dünnen, sechsseitigen Prismen, die kirschroth und fast metallglänzend sind, mit Spiessglanz zusammen vor. Dieselbe Verbindung erhält man als rothbraunes Pulver, wenn man Antimontrisulfid in schmelzendem Antimonjodid löst und die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein dunkel rothbraunes, metallisch glänzendes Pulver von Antimonthiojodid, SbSJ, zurückbleibt, das, mit Wasser und Zinkoxyd gekocht, sich in das Oxysulfid verwandelt.

Eine ähnliche Zusammensetzung, die aber nicht sicher festgestellt ist, hat der Antimonzinnober, den man durch Erwärmen einer Lösung des Trichlorides mit Natriumthiosulfat erhält und welcher in der Oelmalerei sowie als Leim- und Wasserfarbe Verwendung findet, sich aber nicht für Fresco- oder Wasserglasmalerei eignet, da er durch Alkalien leicht zersetzt wird.

Die beiden folgenden Präparate, welche Valentinus zuerst darstellte und die früher Verwendung fanden, enthalten ebenfalls Antimonoxysulfid.

Spiessglanzglas, *Vitrum antimonii*, wird durch Schmelzen von Spiessglanzasche mit etwas Sulfid dargestellt und bildet eine durchsichtige, dunkel rubinrothe Masse, welche früher zur Darstellung anderer Antimonpräparate vielfach benutzt wurde, jetzt aber nur noch zum Gelbfärben von Glas und Porcellan verwendet wird.

Verpufft man Spiessglanz mit einer zur Oxydation nicht genügenden Menge von Salpeter, so erhält man nach dem Auswaschen mit

Wasser ein braungelbes Pulver, das beim Erhitzen zu einem gelben Glase schmilzt. Dieses Präparat wurde von Valentinus Spiessglassafran oder *crocus stibii s. metallorum* genannt.

Antimon und Selen.

(426) Antimontriselenid, Sb_2Se_3, entsteht beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente unter Erglühen und bildet eine metallglänzende, bleigraue, krystallinische Masse. Fällt man eine Brechweinsteinlösung mit Selenwasserstoff, so bildet sich dieselbe Verbindung als schwarzes Pulver.

Antimonpentaselenid, Sb_2Se_5, erhält man durch Fällen von Natriumselenantimoniat mit verdünnter Schwefelsäure als braunen Niederschlag.

Natriumselenantimoniat, $Na_3SbSe_4 + 9\,H_2O$, ist isomorph mit dem entsprechenden Thioantimoniat und wird erhalten durch Zusammenschmelzen von vier Theilen Natriumcarbonat, sechs Theilen Antimontriselenid, drei Theilen Selen und einem Theil Holzkohle. Die Schmelze wird bei abgehaltener Luft mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit starkem Alkohol überschichtet, worauf sich nach einiger Zeit das Salz in orangerothen, durchsichtigen Tetraëdern ausscheidet, welche sich in zwei Theilen kalten Wassers lösen; an der Luft färbt es sich durch Ausscheidung von Selen roth.

Kocht man eine Lösung von Schlippe's Salz mit Selen, filtrirt und concentrirt bei Luftabschluss, so erhält man gelbe Tetraëder von $Na_3SbSeS_3 + 9\,H_2O$.

Verbindungen des Antimons mit Tellur, Phosphor und Arsen.

(427) Schmilzt man Antimon mit Tellur zusammen, so entsteht je nach dem Mengenverhältniss eine eisengraue, metallisch glänzende Masse oder zinnweisses Antimontritellurid.

Setzt man Phosphor zu geschmolzenem Antimon, so erhält man ein zinnweisses Antimonphosphid, das, an der Luft erhitzt, mit grünlicher Flamme verbrennt.

Es verbindet sich auch direct mit Arsen; die Verbindung Sb_2As_3 kommt als Allamontit in nierenförmigen oder amorphen, metallisch glänzenden Massen mit Antimon, aber nicht häufig, vor.

Anwendung des Antimons in der Medicin.

(428) Verschiedene Antimonpräparate werden als wichtige Arzneimittel benutzt; Basilius Valentinus wandte dieselben zuerst inner-

lich an, und seinem Beispiele folgten Paracelsus und die anderen medicinischen Chemiker, weshalb eifrig an dem Antimon und seinen Verbindungen gearbeitet wurde; die Anhänger der alten Galen'schen Schule widersetzten sich aufs Heftigste der Einführung von Antimonverbindungen in die Medicin, und es gelang ihnen 1566, das Parlament zu Paris zu bewegen, die Anwendung des Antimons und seiner Präparate den Aerzten bei Strafe des Verlustes ihres Rechtes, Heilkunde auszuüben, zu verbieten, und 1603 that die Pariser medicinische Facultät dasselbe, welches Verbot erst 1666 zurückgenommen wurde.

Das metallische Antimon selbst diente zur Anfertigung von Bechern, in denen man über Nacht Wein stehen liess, um ihn als Brechmittel zu benutzen. Der Gebrauch derselben kam jedoch schon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten sich die metallischen Antimonpillen, über deren unsauberen Gebrauch Lemery in seinem „cours de chymie" 1675 sagt: „Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraisnée par sa pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement." Diese Pillen wurden „ewige" genannt, weil man glaubte, sie wirkten nur durch den Contact und verlören nichts an Gewicht. Dieser Irrthum wurde von Lemery und Vigani, einem Veroneser Arzte, der in England lebte, zuerst bestritten, welche auch zeigten, dass Antimon und Antimonglas, welches man ebenfalls zur Darstellung von Brechwein benutzte, durch Berührung mit Wein angegriffen werden.

Während früher eine grosse Anzahl von Antimonpräparaten in der Medicin angewandt wurde, werden heutzutage nur noch fast ausschliesslich zwei gebraucht; der Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*, welcher Kaliumtartrylantimonit, $C_4H_4O_6(SbOK)$, ist, und das Pentasulfid oder der Goldschwefel.

Die erstere Verbindung, in Gaben von 0,001 g bis 0,010 g längere Zeit genommen, bewirkt allgemeine Abgeschlagenheit, Frösteln, Durst mit Hitzegefühl, leichte Diarrhoe, Uebelkeit und verlangsamten Herzschlag.

Bei grösseren Dosen von 0,1 g an erzeugt es wie der weisse Arsenik heftige Unterleibsschmerzen, Erbrechen, blutige Diarrhoe u. s. w. und selbst nach Monaten soll es dann in den Organen, wie Leber, und in den Knochen noch nachzuweisen sein.

Innerlich verordnete man den Brechweinstein früher bei verschiedenen Lungenleiden und äusserlich, mit Fett gemischt, als Reizmittel, das pockenähnliche Pusteln hervorruft, bei Rheumatismus, Meningitis etc. Die heutige Verwendung beschränkt sich vorzugsweise als Brechmittel.

Die Wirkung des Goldschwefels ist der des Brechweinsteins ähnlich, aber wegen seiner Schwerlöslichkeit in Säuren viel schwächer; er wird vorzüglich bei acuten und chronischen Lungenkatarrhen angewandt.

Erkennung und Bestimmung des Antimons.

(429) Wenn man eine Verbindung dieses Metalles in dem oberen Reductionsraume von Bunsen's Brenner auf einem Asbestfaden erhitzt, so färbt sich die Flamme grün, und hält man ein mit kaltem Wasser gefülltes Porcellanschälchen dagegen, so entsteht ein brauner Fleck von metallischem Antimon, das von kalter, verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen wird. Arsen giebt eine sehr ähnliche Reaction, unterscheidet sich jedoch von Antimon dadurch, dass bei der Reduction ein Knoblauchgeruch auftritt und der metallische Fleck leicht von Natriumhypochlorit gelöst wird, was bei Antimon nicht der Fall ist. Erhitzt man eine Antimonverbindung auf Bunsen's Kohlenstäbchen, so erhält man spröde Metallkörner, während Arsen sich vollständig verflüchtigt.

Die meisten Antimonverbindungen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure; die darin nicht löslichen werden durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Salpeter in Salzsäure löslich. In der sauren Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff den sehr charakteristischen orangefarbigen Niederschlag von Antimonsulfid. Sind andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle gegenwärtig, so behandelt man das in Wasser gewaschene Gemisch der Sulfide mit Ammoniumsulfid, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure; der Niederschlag kann neben Antimon auch die Sulfide des Zinnes und Arsens enthalten. Das letztere entfernt man durch Digeriren mit einer frisch bereiteten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Waschen des Rückstandes mit Wasser. Bringt man letzteren durch Erhitzen mit Salzsäure in Lösung und bringt dieselbe in einem Platinschälchen mit einem Stückchen Zink in Berührung, so schlägt sich das Antimon als schwarzer, fest anhaftender Ueberzug auf dem Platin nieder, während das Zinn sich als mattgraues Pulver auf dem Zink absetzt. Das Zinn löst sich leicht in heisser Salzsäure, der schwarze Antimonflecken nicht, ist aber leicht in Salpetersäure löslich; dampft man diese Lösung mit etwas Salzsäure ein, verdünnt mit Wasser und behandelt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man wieder einen Niederschlag von Antimonsulfid. Arsen, Antimon und Zinn lassen sich auch dadurch von einander trennen, dass man die salzsaure Lösung in Marsh's Apparat bringt und das Gas durch Silbernitratlösung leitet; es entsteht ein Niederschlag von Silberantimonit und Silber, während das Arsen in Lösung geht und das Zinn in der Entwickelungsflasche zurückbleibt, das sich metallisch auf dem Zink niederschlägt.

Antimontrichlorid giebt ein Funkenspectrum mit den folgenden Linien in der Reihenfolge ihres relativen Glanzes (Lecoq de Boisbaudran):

	Wellenlänge
α	6002
β	5568
γ	6127
δ	6077.

(430) Quantitativ bestimmt man Antimon gewöhnlich entweder als Trisulfid oder Tetroxyd. Ersteres erhält man als wasserhaltigen Niederschlag, welcher unter Umständen auch freien Schwefel und Pentasulfid enthalten kann. Man trocknet daher bei 100°, wägt und bringt einen bestimmten Theil in ein Porcellanschiffchen, das man in einer Glasröhre, durch welche trockenes Kohlendioxyd streicht, erhitzt, wobei reines, wasserfreies Trisulfid zurückbleibt. Nach Bunsen befeuchtet man das unreine Sulfid mit einigen Tropfen von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,42, dann mit der acht- bis zehnfachen Menge stärkster Säure, trocknet im Wasserbade ein und führt den Rückstand durch gelindes Glühen in Tetroxyd über, welches gewogen wird.

Nach weiteren Untersuchungen von Bunsen[1]) ist jedoch diese Methode nicht genau, da die Temperatur, bei welcher das Pentoxyd in das Tetroxyd übergeht, derjenigen sehr nahe liegt, bei der das letztere in Trioxyd und Sauerstoff zerfällt. Er bestimmt daher das Antimon als Pentasulfid nach einer Methode, welche zugleich gestattet, es vollständig von etwa zugleich vorhandenem Arsen zu trennen, und die weiter unten beschrieben werden soll.

Die Menge des Schwefelantimons (gleichgültig ob dasselbe als Tri- oder Pentasulfid, oder gemengt mit Schwefel vorliegt) lässt sich auch aus der Menge von Schwefelwasserstoff bestimmen, welche dasselbe beim Kochen mit Salzsäure liefert; das Schwefelwasserstoffgas wird in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd eingeleitet und in Schwefelsäure übergeführt. Das Princip dieser von A. Classen herrührenden Methode wurde bereits Seite 356, §. 209 erwähnt und auch der zur Ausführung erforderliche Apparat beschrieben. Antimontrisulfid und Pentasulfid zersetzen sich mit Chlorwasserstoffsäure wie folgt:

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S,$$
$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S + S_2.$$

Die gebildete Schwefelsäure wird in $BaSO_4$ übergeführt, dessen Gewicht man bestimmt. Sb_2S_3 entsprechen nach der Formel $3\,BaSO_4$, $BaSO_4$ demnach $^2/_3$ Sb[2]).

Weit einfacher und genauer lässt sich das Antimon aus der Lösung in Natriummonosulfid elektrolytisch ausscheiden und wird bezüglich der Einzelheiten auf Classen's Lehrbuch der Elektrolyse, 3. Auflage, verwiesen[3]).

---

[1]) Liebig's Ann. **186**, 305. — [2]) Vergl. Classen, Quantitative Analyse, 4. Aufl., S. 67. — [3]) Vergl. auch Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. XXVII, S. 2.

Die quantitative Trennung des Antimons von anderen Metallen bietet, mit Ausnahme von Zinn und Arsen, keine Schwierigkeit. Sind die drei Elemente zusammen vorhanden, so müssen sie oder ihre Sulfide erst durch Oxydation mit Salpetersäure in die Oxyde verwandelt werden, welche man in einem Silbertigel mit der achtfachen Menge Aetznatron längere Zeit schmilzt. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser aufgeweicht, bis sich das Natriumantimoniat als feines Pulver abgeschieden hat, und auf je drei Raumtheile der Lösung ein Raumtheil Weingeist vom specifischen Gewicht 0,83 zugesetzt. Nach längerem Stehen filtrirt man und wäscht den Rückstand mit verdünntem Weingeist, zu dem man zuletzt etwas Soda setzt. Das Filtrat enthält Zinn und Arsen und der Rückstand alles Antimon, das man auf geeignete Weise in das Sulfid verwandelt (H. Rose).

Die Trennung des Antimons vom Arsen lässt sich nach der Methode Bunsen's auf folgende Weise ausführen. Die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen, ausgewaschenen und noch feuchten Sulfide werden auf dem Filter in einem Ueberschuss von reiner Kalilauge gelöst und die verdünnte Lösung mit Chlor behandelt, bis kein freies Alkali mehr vorhanden ist. Durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure wird alles gebildete Kaliumchlorat zerstört. Die Lösung wird dann mit schwacher Salzsäure verdünnt und mit so viel frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, dass alles Antimon gefällt wird; dann entfernt man augenblicklich durch einen kräftigen Luftstrom den überschüssigen Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, um freien Schwefel zu entfernen. Nach dem Trocknen bei 110° bleibt reines Antimonpentasulfid zurück, welches gewogen wird.

In dem Filtrate kann man dann das Arsen bestimmen, indem man durch längeres Behandeln mit Schwefelwasserstoff dasselbe als Pentasulfid fällt und den Niederschlag wie oben behandelt.

Die oben erwähnte elektrolytische Bestimmungsmethode des Antimons gestattet auch gleichzeitige Trennung von Arsen und Zinn und liefert dieselbe genaue Resultate[1]).

Das Atomgewicht des Antimons wurde lange Zeit nach der Bestimmung von Berzelius zu 129 angenommen, bis Schneider[2]) sowohl als H. Rose[3]) es zu 122 bestimmten, während Dexter[4]) die Zahl 112 fand, und zu demselben Werth wie die ersteren gelangten Dumas[5]) und Kessler[6]). Die letztere Zahl wurde bis jetzt allgemein als die wahrscheinlichste angenommen, da dieselbe gegen das Atom-

---

[1]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. — [2]) Pogg. Ann. **98**, 293. — [3]) Journ. prakt. Chem. **68**, 115, 376. — [4]) Pogg. Ann. **100**, 563. — [5]) Ann. chim. phys. [3] **55**, 129. — [6]) Pogg. Ann. **113**, 145.

gewicht des Arsens die auch in anderen Gruppen an derselben Stelle wiederkehrende Differenz von etwa 47 Einheiten zeigt, wie:

Zink . . .	64,9,	Arsen . .	74,9,	Brom . .	79,75,
Cadmium .	111,9,	Antimon .	122,0,	Jod . .	126,53.

Dagegen fand J. P. Cooke[1]) durch eine Reihe von sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen, dass, wenn man für Schwefel das Atomgewicht 32 annimmt, das des Antimons 120 ist, und zu derselben Zahl gelangte Bongartz durch Analyse des reinen Trisulfides[2]). Pfeifer[3]) und Popper[4]) bestimmten dann das Atomgewicht, indem sie die Mengen von Antimon und Silber ermittelten, welche zur gleichen Zeit durch denselben galvanischen Strom ausgeschieden wurden und erhielten so für 107,66 des letzteren 40,33 Antimon, wonach dessen Atomgewicht sich zu 121 berechnet.

Wismuth (*Bismuthum*).

Bi = 208,4.

(431) Das Wort Marcasit, mit dem das Wismuth bis zur neueren Zeit häufig bezeichnet wurde, findet sich schon bei den Schriftstellern des 13. Jahrhunderts, und hieraus hat man geschlossen, dass dieses Metall schon damals bekannt gewesen sei, was aber nicht der Fall ist, denn der Name Marcasit hatte damals und noch viel später eine sehr unbestimmte Bedeutung und wurde für jedes metallglänzende, erzführende Mineral, namentlich für die jetzt als Kiese bezeichneten Erze, angewandt. Als Metall wird das Wismuth zuerst von Basilius Valentinus in seinem „letzten Testament“ erwähnt: „Das *antimonium* gehöret zwischen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder *magnesia* unter und zwischen das Zinn und Eisen“, und in seinen „Schlussreden“ sagt er: „Wismuth oder *Marcasit* ist des *Jovis* Bastard.“ Im folgenden Jahrhundert führt Paracelsus den „Wismuth“ unter den Halbmetallen auf; dagegen bezeichnet Agricola das *bisemutum* oder *plumbum cinereum* als ein wahres Metall, welches man dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Dennoch wurde es von Libavius mit dem Antimon und von Lemery mit Zink verwechselt, und erst Pott lehrte die Eigenthümlichkeit des Wismuthes näher kennen, dessen Reactionen dann von Bergmann hauptsächlich studirt wurden.

Das Wismuth ist ein verhältnissmässig seltenes Metall und findet sich hauptsächlich im gediegenen Zustande und als Oxyd oder Wismuthocker, Bi_2O_3, seltener als Wismuthglanz, Bi_2S_3, und noch spärlicher kommen andere Wismuthmineralien vor, wie Tellurwismuth, Bi_2Te_3, Kupferwismuthglanz, $Cu_2Bi_2S_4$, Bleibismuthit, $Pb_2Bi_2S_5$.

[1]) Silliman, Journ. for Science and Arts [3] **15**, 41 und 107. Pogg. Ann. N. F. **5**, 265. Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 80. — [2]) ibid. **16**, 1942. — [3]) Ann. Chem. Pharm **209**, 173. — [4]) Ibid. **233**, 153.

Wismuthkupferblende, $Cu_6Bi_2S_6$, Wismuthbleikupferblende, $(PbCu_2)_3Bi_2S_6$. Bismuthit, $3(BiO)_2CO_3 + 2Bi(OH)_3 + 3H_2O$, Pucherit, $BiVO_4$, Kieselwismuth, $Bi_4(SiO_4)_3$, u. s. w.

(432) Ueber die Gewinnung des Wismuths und seine Anwendung hat Professor C. Winkler in Freiberg eine interessante Abhandlung veröffentlicht, aus der wir das Folgende entnehmen[1]).

Die Hauptproducenten von Wismuth sind die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten zu Schneeberg befinden. Früher wurde das Wismuth durch Absaigerung gewonnen, indem man die Erze in geneigten, eisernen Röhren erhitzte. Auf diese Weise gewann man nur das im gediegenen Zustande vorhandene Metall und auch dieses nur unvollständig. Der Rest fiel als Nebenproduct bei der Verschmelzung der kobaltreichen Rückstände auf Smalte ab, wobei das Wismuth sich unter der Kobaltspeise ansammelte. Jetzt werden alle Erze geröstet und in den Häfen der Smalteöfen unter Zusatz von Eisen, Kohlen und Schlacken verschmolzen. Man erhält so zwei Schichten, die obere, aus Kobaltspeise bestehend, erstarrt zuerst, während die untere, welche fast reines Wismuth ist, im flüssigen Zustande abgestochen wird. Dasselbe enthält nur geringe Mengen von Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Schwefel und Arsen und wird geläutert, indem man auf einer schwach geneigten Eisenplatte ein Holzfeuer anzündet und das Wismuth langsam darin niederschmelzen lässt, wobei fast chemisch reines Raffinatwismuth abläuft, das man in halbkugelförmige, eiserne Formen giesst, die im Boden das Wappen der Werke tragen, welches sich in dem 11 bis 12 kg schweren Gussstücken abformt.

In Freiberg verarbeitet man wismuthhaltige Blei- und Silbererze, deren Wismuthgehalt sich beim Feinbrennen des Silbers als Oxyd im Mergelherd des Ofens anhäuft; diese Testasche enthält oft 5 bis 20 Proc. Wismuth, das man mit kalter Salzsäure auszieht und die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass eben eine Trübung eintritt. Man lässt dann zur Abklärung stehen und setzt zu der klar abgegossenen Flüssigkeit hinreichend Wasser, um das Wismuth als basisches Salz zu fällen, welches man durch Schmelzen mit Soda und Kohle reducirt und das Metall in Barren ausgiesst, welche mit der Marke „Saxonia“ versehen sind. Auch in Altenberg gewinnt man Wismuth auf nassem Wege aus der gerösteten Zinnschlieche, und in Frankreich verarbeitet man die südlich von Meymac vorkommenden wismuthoxydhaltigen Erze, welche man mit Salzsäure auszieht, das Wismuth durch Eisen fällt und unter Kohle schmilzt.

Früher wurde auch Wismuth in Joachimsthal gewonnen, jetzt aber werden die Erze zur Verarbeitung nach Sachsen geschickt.

---

[1]) Ber. Entw. chem. Industr. 1, 953.

Die grösste Menge des Wismuths wird in den sächsischen Blaufarbenwerken gewonnen; neben diesen existiren auch viele kleine Fabriken, und in der Gegend von Johanngeorgenstadt und Platten verzweigt sich sogar die Verschmelzung der Erze bis in die Kochöfen bürgerlicher Haushaltungen. Im Jahre 1867 tauchten in England Probesendungen ausländischer Erze auf, namentlich australischer, und am Ende des Jahres wurde verkündet, dass eine Schiffsladung angekommen sei und ein zweites Schiff mit Erzladung von Adelaide unterwegs sei, und 1869 betrat bolivianisches und peruanisches Wismuth geräuschvoll den Londoner Markt. Die Erze kommen hoch oben in den Anden vor; in Peru findet sich eines, das etwa 5 Proc. Tellur enthält, auf zwei Drittel der Höhe des Illampu, des höchsten Berges der Kette (25 000 Fuss), und ein antimonhaltiges Wismuthsulfid kommt in Bolivia auf einer Kuppe des 19 000 Fuss hohen Chovolque vor.

Die Zufuhr ausländischer Erze und des daraus gewonnenen Metalles drängte momentan die altbewährte sächsische Waare zurück; aber bald stellte sich heraus, dass das Metall stark verunreinigt war, und wenn es auch jetzt gelungen ist, aus den überseeischen Erzen ein reines Metall zu gewinnen, so steht die daraus gewonnene Menge in keinem Verhältniss zu dem Lärm, der seinethalben geschlagen wurde.

Die gesammte Production beträgt jährlich ungefähr 25 000 kg, hiervon kommen auf:

die sächsischen Blaufarbenwerke . .	18000 kg
Freiberg	2500 „
England	2500 „
Johanngeorgenstadt	1500 „
Altenberg	500 „

Die in Frankreich seit 1867 gewonnene Menge scheint nur einige Hundert Kilo zu betragen. Die Zusammensetzung des Handelswismuths ergiebt sich aus Folgendem:

	Sächsisches	Joachimsthaler	Peruanisches
Wismuth . . .	99,77	99,32	93,37
Eisen	Spur	Spur	2,058
Kupfer	0,08	Spur	
Blei	—	0,30	—
Silber	0,05	0,38	—
Antimon . . .	—	—	4,57
Zinn	—	—	
Schwefel . . .	0,10	—	—

Wismuth, welches 1 Proc. oder mehr Blei enthält, zeigt beim Erkalten die Eigenschaft, dass die Decke des erstarrten Metalles von flüssigen Tropfen durchbrochen wird, in welchen sich das Blei anhäuft, da eine Legirung der beiden Metalle bei einer weit niedrigeren Tem-

peratur schmilzt als reines Wismuth. Matthey benutzt dieses Verhalten, um Wismuth von Blei zu trennen, indem er die geschmolzenen Legirungen erkalten lässt, bis der grössere Theil erstarrt ist, den flüssigen Theil abgiesst und dieses Verfahren so lange als nöthig ist, wiederholt. Beim Erkalten von silberhaltigem Wismuth dagegen enthält das zuerst erstarrende das meiste Silber und das flüssigbleibende ist fast frei davon.

Wismuth enthält häufig eine kleine Menge Gold, welches man leicht daraus gewinnt, indem man es mit 2 Proc. Zink zusammenschmilzt und tüchtig umrührt, wobei theilweise Oxydation stattfindet und sich eine Art Glätte bildet, welche alles Gold enthält, das man daraus einfach durch Zusammenschmelzen mit Borax gewinnt. Die Schlacke, welche aus Wismuth, Zink und deren Oxyden besteht, wird dann durch Erhitzen mit Kohle reducirt und die erhaltene Legirung weiter wie oben verwendet.

2090 kg Wismuth, welches 1 Proc. Beimischungen enthielt, lieferte so 1900 kg reines Metall und 1,66 kg Gold [1]).

Das in der Natur vorkommende Wismuth ist manchmal fast rein, gewöhnlich aber mit anderen Metallen legirt, oder mit verschiedenen Erzen innig gemischt, wie folgende Beispiele zeigen:

Fundort:	Peru		Dalekarlien in Schweden	
Analytiker:	Genth	Forbes	Cleve	Feilitzen
Wismuth . .	99,914	94,46	95,16	91,15
Eisen	Spur	—	1,80	4,03
Kupfer . . .	—	—	Spur	Spur
Gold	—	Spur	—	—
Schwefel . .	—	0,07	1,42	2,28
Tellur	0,042	5,09	—	—
Arsen	—	0,38	—	—
Quarz	—	—	0,23	0,34

Um dem für pharmaceutische Zwecke dienenden Wismuth Spuren von Arsen, welche manchmal darin vorkommen, zu entziehen, schmilzt man es mit etwas Salpeter oder anderen Oxydationsmitteln zusammen. Denselben Zweck erreicht man auch durch Zusammenschmelzen mit Weinstein in einem Kohlentiegel, wobei sich eine Legirung von Kalium und Wismuth bildet. An der Luft erhitzt, oxydirt sich das Kalium zuerst und nimmt alles Arsen, sowie etwa vorhandenen Schwefel auf. Herapath [2]), welcher in einigen Wismuthpräparaten Thallium fand, empfiehlt, die basischen Salze, welche in der Medicin Verwendung

[1]) Matthey, Proc. Roy. Soc. 42, 89. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 938.

finden, mit Natronlauge zu kochen, den Rückstand gut mit Wasser zu waschen, in Salpetersäure zu lösen und durch Wasser basisches Nitrat zu fällen, aus dem man dann andere reine Präparate und das Metall darstellen kann.

Untersuchungen des sogenannten *Wismuth purissimum* des Handels, welche A. Classen[1]) in den letzten Jahren ausführte, zeigten, dass dasselbe wechselnde Mengen von Blei und ausserdem Kupfer und Eisen enthielt. Das Blei lässt sich thatsächlich nicht nach der oben beschriebenen Methode aus dem Wismuth entfernen. Löst man bleihaltiges Wismuth in Salpetersäure, dampft die Lösung wiederholt mit Salzsäure bis zur Entfernung der Salpetersäure an und löst den Rückstand in Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Wasser bleihaltiges Wismuthoxychlorid aus. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlages in Salzsäure und Fällen mit Wasser, erzielt man selbst dann kein bleifreies Wismuthoxychlorid, wenn man Lösen und Fällen des Niederschlages etwa zwölf Mal wiederholt. Die spectralanalytische Untersuchung des aus dem Oxychlorid erhaltenen Metalles, liess das Blei mit Sicherheit erkennen. Als einziger Weg zur Darstellung von absolut reinem Wismuth erwies sich die elektrolytische Fällung desselben. Zur Darstellung löst man etwa 200 *g* des auf die vorhin beschriebene Weise von Eisen, Kupfer etc. gereinigten Metalles in Salpetersäure und zersetzt diese Lösung mit Hülfe des galvanischen Stromes. Als positive Elektrode dient eine Platinschale, welche auf dem Boden des Glasgefässes, in welchem die Wismuthlösung sich befindet, mit Hülfe einer scheibenförmigen Elektrode festgehalten und mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden wird. Zur Aufnahme des ausgeschiedenen Wismuths wendet man eine kegelförmige Elektrode an, welche mit dem negativen Pole in Verbindung steht. Als geeignetste Stromquelle zur Ausscheidung von krystallinischem Wismuth erweist sich der Strom von zwei Akkumulatoren, welcher mit Hülfe eines Rheostaten derart regulirt wird, dass die Abscheidung des Wismuthes krystallinisch, metallisch glänzend erfolgt. Das vorhandene Blei lagert sich (mit Wismuthsuperoxyd gemengt) als Superoxyd auf der Platinschale festhaftend an. Da das Wismuth spröde ist, so lässt sich dasselbe nach beendeter Reduction, durch Hin- und Herbiegen des Platinconus von demselben entfernen. Das Metall wird mit Alkohol ausgewaschen und durch Schmelzen mit reinem Cyankalium im Porzellantiegel zu einem Regulus umgeschmolzen.

Wie sehr die physikalischen Eigenschaften des Wismuths abhängig sind von den in demselben enthaltenen Verunreinigungen, beweisen die nachfolgenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes, der specifischen Wärme und des Schmelzpunktes.

---

[1]) Classen, Ber. deutsch chem. Ges. 1890, S. 941.

Specif. Gewicht.	Beobachter.
9,67	Muschenbrock,
9,822	Brisson,
9,80	Leonhard,
9,8827	Thénard,
9,8827	Berzelius,
9,831	Herapath,
9,654	Karsten,
9,799	Marchand und Scheerer,
9,823	Holzmann,
9,713	Schröder,
9,82	Roberts und Wrightson,
10,039	Dieselben,
10,055	Dieselben,
9,709	Quincke,
9,8542	van Aubel (Wismuth Monteim),
9,7984	Derselbe (Wismuth Trommsdorf),
9,7819	Derselbe (Wismuth Trommsdorf),
9,8684	Derselbe (Wismuth, absolut rein),
9,8088	Derselbe (Wismuth Schering).

Das specifische Gewicht von absolut reinem, elektrolytisch dargestelltem Metall ist aber 9,7474.

Specif. Wärme.	Beobachter
0,0288	Dulong und Petit,
0,027	Neumann,
0,039	Potter,
0,0308	Regnault,
0,03732 5—10°	Derselbe,
0,03788 10—15°	Derselbe,
0,03639 15—20°	Derselbe,
0,0305	Kopp.

Her. van Aubel ermittelte die specifische Wärme von reinem, elektrolytisch dargestelltem Wismuth zu 0,0318, zwischen 61,6 und 21,7° C.

	Schmelzpunkt
Wismuth puriss. Trommsdorf	271,8° C.,
Desgleichen	273° C.,
Desgleichen bez. absolut rein	265° bis 266° C.,
Desgleichen Schering	269° bis 270° C.

Reines, elektrolytisch dargestelltes Metall schmilzt bei 264°. Vergleichende Untersuchungen mit unreinem und reinem Wismuth ergaben, dass der elektrische Widerstand des durch Elektrolyse bereiteten reinen Wismuths mit der Temperatur nicht zunimmt. Der Coëfficient K (Aenderung des elektrischen Widerstandes zwischen 0° und 100°) bleibt

bei den Temperaturen innerhalb 0° und 100° bei reinem Wismuth derselbe, was bei unreinem Metall nicht der Fall ist (van Aubel[1]).

Nach den Ergebnissen von van Aubel liefert die Bestimmung des elektrischen Widerstandes und die Aenderung desselben mit der Temperatur die sicherste Methode, die Reinheit von Wismuth sicher festzustellen.

(433) Das Wismuth ist ein hartes und sehr sprödes Metall von starkem Glanz und weisser Farbe mit röthlichem Schimmer. Sein specifisches Gew. ist 9,7474 bei 12°; es schmilzt bei 264° (Classen) und dehnt sich beim Erstarren stark aus. Sein Siedepunkt liegt zwischen 1090° und 1450° (Carnelley und Williams); man kann es im Wasserstoffstrome destilliren, und es verflüchtigt sich auch, wenn man es der Einwirkung des durch 600 Bunsen'sche Elemente erzeugten elektrischen Stromes aussetzt. Es ist der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen und zeigt stärkeren Dimagnetismus, als irgend ein bekannter Körper. Schmilzt man eine grössere Menge und lässt langsam erkalten, bis die Oberfläche anfängt zu erstarren, so erhält man, nachdem man die Decke durhbrochen und die Flüssigkeit abgegossen hat, grosse Krystalle, welche so stumpfe Rhomboëder sind, dass man sie lange für Würfel hielt; dieselben laufen an der Luft durch oberflächliche Oxydation bunt an. Schmilzt man das Metall an der Luft, so überzieht es sich mit einem grünen oder goldgelben Häutchen; entfernt man dasselbe, sowie es sich gebildet hat und setzt das Erhitzen fort, so wird das Wismuth allmälig in Oxyd verwandelt. Wasserdampf wird bei Rothgluth langsam von Wismuth zersetzt; es verbindet sich leicht mit den Elementen der Chlorgruppe; Salzsäure und Schwefelsäure greifen es in der Kälte nicht an; letztere löst es beim Erhitzen unter Bildung von Schwefeldioxyd, und in Salpetersäure und Königswasser ist es sehr leicht löslich.

Wismuth dient zur Darstellung pharmaceutischer Präparate und weisser Schminke; nicht unbeträchtliche Mengen werden zur Darstellung von leichtflüssigen Legirungen benutzt, deren Schmelzbarkeit man durch Abänderung der Verhältnisse der Bestandtheile beliebig reguliren kann. Die wichtigsten derselben sind:

Metall von:	Newton	Rose	Lichtenberg	Wood
Wismuth . . .	8	2	5	4
Blei	5	1	3	2
Zinn	3	1	2	1
Cadmium . . .	0	0	0	1
Schmelzpunkt	94,5°	93,75°	91,6°	60,5°

Durch Zusatz von Quecksilber wird der Schmelzpunkt noch weiter herabgedrückt. Diese Legirungen dienen zum Abklatschen oder Cli-

[1]) Ann. chim. phys., 6. Serie, XVIII.

chiren von Holzschnitten, Druckformen und Stereotypplatten; sie eignen sich für diesen Zweck nicht nur wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit, sondern auch, weil sie sich beim Erstarren stark ausdehnen und deshalb sich in die feinsten Vertiefungen eindrücken. Nothwendig ist, den Abklatsch erst dann zu nehmen, wenn das Metall so weit erkaltet ist, dass es anfängt teigig zu werden. Giesst man eine solche flüssige Legirung in Glasgefässe, so werden diese beim Erstarren mit Heftigkeit zersprengt.

Auch als Schnellloth verwendet man diese Legirungen; sie gestatten das Löthen unter heissem Wasser, wenn man einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Platten von Blei, Zinn und Wismuth, welche so zusammengesetzt sind, dass sie bei einer bestimmten Temperatur über 100° schmelzen, dienen als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, da, sobald der überhitzte Dampf die ihrem Schmelzpunkte entsprechende Spannung erreicht hat, sie schmelzen und dem Dampfe freien Ausgang gestatten. Wismuthlegirungen, welche bei einer bestimmten Temperatur schmelzen, benutzt man zum Anlassen des gehärteten Stahles, und die bekannten Schreibstifte, welche man zum Schreiben auf mit Knochenasche oder Schwerspath präparirtem, rauhem Papier gebraucht, enthalten ebenfalls Wismuth.

Wismuth und Sauerstoff.

(434) Beide Elemente vereinigen sich mit einander in den folgenden Verhältnissen:

Wismuthdioxyd . . .	Bi_2O_2,	Wismuthtetroxyd . .	Bi_2O_4,
Wismuthtrioxyd . . .	Bi_2O_3,	Wismuthpentoxyd . .	Bi_2O_5.

Wismuthdioxyd und seine Salze.

Wismuthdioxyd, Bi_2O_2, bildet sich, wenn man das Metall bei Luftzutritt nicht ganz bis zum Schmelzpunkte erhitzt. Reiner erhält man es, wenn man das Trioxyd und Zinndichlorid im Verhältniss gleicher Molekeln in Salzsäure löst und diese Lösung in mässig concentrirte Kalilauge giesst; den braunschwarzen Niederschlag behandelt man mit concentrirter Kalilauge, um Zinnsäure zu entfernen, wäscht und trocknet bei 100°. Es ist ein grauschwarzes, krystallinisches Pulver, welches, an der Luft erhitzt, wie Zunder verbrennt[1]). Es ist eine Base, deren Salze wenig untersucht sind.

Wismuthdichlorid, $BiCl_2$, entsteht, wenn man einen langsamen Chlorstrom über das geschmolzene Metall leitet oder dasselbe mit Calomel auf 250° erhitzt. Es ist eine schwarze, krystallinische, wenig flüchtige Masse, welche, an der Luft erhitzt, schmilzt unter Zersetzung

[1]) Schneider, Pogg. Ann. 119, 331.

und Ausscheidung eines Theiles des Metalles und Bildung des Trichlorides und der Verbindung $Bi_4Cl_2O_3$ oder $2\,BiCl_3 + 3\,Bi_2O_2$.

Schmilzt man das Tribromid mit Wismuth zusammen, so erhält man braune, krystallinische Nadeln, die wahrscheinlich das Dibromid sind und von Salzsäure unter Abscheidung von schwammigem Wismuth zersetzt werden.

Bei der oben beschriebenen Bildung des Dioxydes bildet sich ein Stannat desselben, das man rein erhält, wenn man eine Lösung von Zinndichlorid auf gepulvertes Wismuthnitrat giesst. Es ist ein dunkelgelbes Pulver, welches die Zusammensetzung $Bi_4SnO_6 + 3\,H_2O$ hat[1]).

Wismuthtrioxyd und Wismuthsalze.

(435) Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3, findet sich als Wismuthocker in durch Eisenoxyd oder andere Beimischungen gefärbten, gelben, grünlichen und grauen, derben Massen oder als Pulver im Erzgebirge, in Cornwall, Sibirien und Virginien. Um dasselbe darzustellen, erhitzt man das Hydroxyd, Carbonat oder Nitrat und erhält es als gelbes Pulver vom specif. Gew. 8,2, das bei Rothgluth zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, welche zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Fällt man eine kochende Wismuthlösung mit Kalilauge, so erhält man das Trioxyd als einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, und schmilzt man dasselbe mit Aetzkali, so krystallisirt es in rhombischen Prismen. Das durch Rösten des Metalles gewonnene Oxyd scheint schon zu Agricola's Zeit als gelbe Farbe benutzt worden zu sein. Ersetzt man im Flintglas oder Strass das Bleioxyd durch Wismuthoxyd, so erhält dasselbe ein ungleich höheres Brechungsvermögen, und wird ausserdem das Kali durch Thalliumoxyd ersetzt, so erhält man ein Glas, das im geschliffenen Zustande das prachtvollste Farbenspiel zeigt.

Wismuthtrihydroxyd, $Bi(OH)_3$, erhält man durch Fällen eines Wismuthsalzes mit kalter Natronlauge oder Ammoniak als weissen, amorphen Niederschlag.

Wismuthtrioxyd ist eine stärkere Base als das entsprechende Oxyd des Antimons und bildet eine Reihe wohl definirter Salze.

Wismuthtrichlorid, $BiCl_3$, wurde zuerst von Boyle durch Erhitzen von Wismuth mit Quecksilbersublimat erhalten; es entsteht auch, wenn man das Metall in einem Chlorstrome verbrennt oder eine concentrirte salzsaure Lösung des Oxydes destillirt und die Vorlage wechselt, wenn das Wasser vollständig entfernt ist. Wismuthtrichlorid ist eine körnige, weisse Masse, welche bei 227° schmilzt, bei 447° (Meyer und Freyer) siedet und einen Dampf giebt, der das speci-

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **119**, 331.

fische Gewicht 11,35 hat (Jaquelain). Es sublimirt in schönen Krystallen und wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu Dichlorid reducirt[1]).

In wenig Wasser löst es sich zu einer syrupartigen Flüssigkeit; mehr Wasser zersetzt es unter Bildung von Wismuthoxychlorid, BiOCl, welches ein blendend weisses Pulver ist, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Säuren löst, und, an der Luft geschmolzen, Chlor abgiebt und Sauerstoff aufnimmt. Erhitzt man aber BiOCl bei Luftabschluss, so färbt es sich gelb und schmilzt dann ohne Zersetzung. Verdampft man eine Lösung des Oxydes in überschüssiger Salzsäure, so erhält man feine Nadeln, welche die Zusammensetzung $BiCl_3 + 2HCl$ haben. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es entsprechende Doppelsalze, und behandelt man das wasserfreie Chlorid mit Ammoniak, so erhält man drei verschiedene Verbindungen, von welchen die eine eine weisse, sehr flüchtige Masse von der Formel $BiCl_3, 3NH_3$ ist; die beiden anderen, welche in der Retorte zurückbleiben, haben die Zusammensetzung $2BiCl_3, NH_3$ und $BiCl_3, 2NH_3$; die erstere ist roth und krystallinisch und die zweite bildet eine schmutzig grüne Masse. Dieselben verbinden sich mit Salzsäure und bilden Doppelsalze, welche man auch erhält, wenn man Lösungen von Wismuth mit Salmiak im richtigen Verhältnisse versetzt und eindampft[2]).

Behandelt man das Dichlorid mit Chlor, so bildet sich manchmal ein rothbraunes Pulver von Bi_3Cl_8, das beim Erhitzen in Chlor, Trichlorid und Dichlorid zerfällt.

Wismuthtribromid, $BiBr_3$. Wenn man Bromdampf zu gepulvertem Wismuth leitet, so findet eine energische Reaction statt, und eine rothe Flüssigkeit verflüchtigt sich, welche beim Erkalten zu goldgelben, glänzenden und zerfliesslichen Krystallen erstarrt, die bei 200° schmelzen. Man erhält es auch leicht, indem man Brom auf erhitztes, gepulvertes Wismuth tropfen lässt und das Product der Destillation unterwirft[3]). Es siedet bei 453° (Meyer und Freyer) und krystallisirt aus Aether in Prismen; Wasser zersetzt es in weisses, unlösliches Oxybromid, BiOBr, und mit den Bromiden der Alkalimetalle bildet es krystallisirte Doppelsalze. Gegen Ammoniak verhält es sich ähnlich wie das Chlorid.

Wismuthtrijodid, BiJ_3, erhält man durch Erhitzen des gepulverten Metalles mit Jod und Destillation des Productes. Es sublimirt in grauschwarzen, metallisch glänzenden Tafeln, welche von kaltem Wasser nicht zersetzt und von kochendem in ein unlösliches Oxyjodid verwandelt werden. Dampft man seine Lösung in Jodwasserstoff ein, so erhält man rhombische Pyramiden von $BiJ_3 + HJ + 4H_2O$.

---

[1]) Muir, Journ. Chem. Soc. 1876, **1**, 144. — [2]) Dehérain, Compt. rend. **54**, 724. — [3]) Marquardt, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1517.

Wismuthjodid bildet eine grosse Reihe von Doppelsalzen, welche von Nicklès[1]) und Linau[2]) untersucht worden sind.

Wismuthoxyjodid, BiOJ, entsteht durch Zersetzung des Trijodides mit kochendem Wasser oder Erhitzen desselben an der Luft und ist eine kupferrothe, krystallinische Masse, welche, bei Luftabschluss erhitzt, sublimirt werden kann und sich bei Luftzutritt allmälig in krystallinisches Oxyd verwandelt.

Wismuthtrifluorid, BiF_3. Wenn man Wismuthtrioxyd in Flusssäure löst und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt die Verbindung $BiF_3 + 3FH$ als krystallinische, zerfliessliche Masse zurück. Nebenbei bildet sich auch das unlösliche, saure Oxyfluorid, $BiOF + 2HF$, das ein schweres Pulver ist. Beide Verbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Wismuthoxyfluorid, BiOF, über, welches ein farbloses Pulver ist, während beim Erhitzen derselben das krystallinische, in Wasser unlösliche Wismuthfluorid entsteht[3]).

(436) Wismuthtrisulfat, $Bi_2(SO_4)$, erhält man durch Erhitzen des Metalles oder besser des Trisulfides mit concentrirter Schwefelsäure in glänzenden, hygroskopischen Nadeln. Löst man es in wenig Wasser oder das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure und dampft ein, so bleibt ein Pulver oder eine amorphe Masse von der Formel $Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ zurück, welche von mehr Wasser unter Bildung des unlöslichen basischen Salzes $Bi_2(OH_4)SO_4$ zersetzt wird. Erhitzt man es, so verliert es Wasser, färbt sich dann gelb, beim Erkalten wieder weiss, und besteht nun aus $(BiO)_2SO_4$; dasselbe Salz erhält man beim Erhitzen der anderen Sulfate, von denen eines, welches die Formel $BiSO_4(OH) + H_2O$ hat, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitrat in kleinen Nadeln erhalten wird.

Wismuthtrinitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$, erhält man durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure und Verdampfen in grossen, durchsichtigen, triklinen Prismen, welche beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser zerfliessen und sich beim stärkeren Erhitzen zersetzen, wobei zuerst das basische Salz entsteht und zuletzt reines Trioxyd zurückbleibt. Die wässerige Lösung des Salzes greift Papier stark an, weshalb man sie durch Asbest filtriren muss.

Basisches Wismuthnitrat, $Bi(OH)_2NO_3$, entsteht durch Zersetzung des normalen Salzes mit Wasser; Libavius wusste bereits, dass eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure durch Wasser gefällt wird, und Lemery, welcher die Zubereitung dieses Präparates beschreibt, erwähnt, man solle zur Fällung kochsalzhaltiges Wasser an-

---

[1]) Compt. rend. 50, 872 und Journ. Pharm. [3] 39, 116. — [2]) Pogg. Ann. 111, 240. — [3]) Muir, Hoffmeister und Robbs, Journ. Chem. Soc. 39, 33; Muir und Gott, ibid. 53, 137.

wenden, da reines Wasser es zwar auch, aber langsamer fälle; er fügt hinzu, dass das Präparat mehr wiege, als das angewandte Metall, was davon komme, dass dasselbe etwas Salpetergeist trotz der Fällung und des Waschens zurückhalte. Boyle giebt dann an, die Auflösung des Wismuths in Scheidewasser werde durch gemeines Wasser fast vollständig gefällt; aber trotzdem glaubten viele Chemiker, weil sie eine Aehnlichkeit zwischen Blei und Wismuth annahmen, man müsse Salzwasser anwenden, da der Niederschlag ein „Hornwismuth" sei, was von Pott 1739 nochmals widerlegt wurde.

Das basische Wismuthnitrat, früher *Magisterum Bismuthi* genannt, ist ein geschätztes Arzneimittel, für dessen Darstellung verschiedene Vorschriften existiren.

Die Pharm. Germ. schreibt zur Darstellung von *Bismuthum subnitricum* vor: zwei Theile Wismuth in neun Theilen reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,185 zu lösen, die Flüssigkeit mit der Hälfte Wasser zu verdünnen und absetzen zu lassen. Die klar abgegossene Lösung wird eingedampft und die Krystalle des normalen Nitrates werden mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschen. Man zerreibt den einen Theil mit vier Theilen Wasser, giesst das Gemisch in 20 Theile heisses Wasser, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit nicht zu viel Wasser aus und trocknet bei nicht über 30°.

Nach der englischen Pharmakopoe wird *Bismuthi Subnitras* erhalten durch Auflösen von zwei Gewichtstheilen Wismuth in vier Gewichtstheilen Salpetersäure vom specif. Gew. 1,42, welche mit drei Theilen Wasser verdünnt ist. Man giesst dann von einem etwaigen Bodensatze ab, dampft die Flüssigkeit so weit ein, dass sie das Volum von zwei Theilen Wasser einnimmt und schüttet sie in 80 Theile destillirtes Wasser, lässt nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit ablaufen, setzt noch einmal dieselbe Wassermenge zu, rührt gut um, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und trocknet bei einer, 55° nicht übersteigenden Temperatur.

In Frankreich gewinnt man das officinelle *Sousnitrate de Bismuth* durch Auflösen eines Theiles Wismuth in drei Theilen Salpetersäure vom specif. Gew. 1,3, dampft auf zwei Drittel ein und giesst in das 40- bis 50fache Gewicht Wasser.

Bei diesen verschiedenen Darstellungen bleibt eine beträchtliche Menge von Wismuth in Lösung, das man durch Fällen mit Ammoniak als Hydroxyd wieder gewinnt. Das basische Wismuthnitrat ist ein krystallinisches Pulver, das feuchtes Lackmuspapier röthet. Erhitzt man es auf 100°, so verwandelt es sich in $BiO(NO_3)_2(OH)_2$; seine Zusammensetzung wechselt etwas je nach der zur Fällung angewandten Wassermenge; durch längeres Auswaschen wird es fortwährend basischer und zuletzt bildet sich Hydroxyd.

(437) Das basische Wismuthnitrat ist ein ausgezeichnetes Mittel bei verschiedenen Unterleibsleiden, wie Magen- oder Darmcatarrh und

Magengeschwüren. Namentlich gute Dienste thut es bei Dysenterie und Cholera in heissen Klimaten; die Lieferung für die französische Armee beträgt allein jährlich 1250 kg, welches meistens nach Algier geht; auch im amerikanischen Kriege hat es sich in den Feldspitälern vorzüglich bewährt, und sein Verbrauch wird noch dadurch gesteigert, dass es in Frankreich und besonders in Paris als Lieblingsmedicament bei Verdauungsbeschwerden benutzt wird.

Ferner wird es in reichlicher Menge als weisse Schminke verbraucht; schon N. Lemery schlug es dazu vor, da es die Haut zart mache; er sagt, man nenne es auch *Blanc d'Espagne*, mit welchem Namen übrigens im Laufe der Zeit sehr verschiedene weisse Pigmente bezeichnet wurden. Das Schminkweiss wird auch *Blanc de fard* genannt und, dass es trotz seiner üblen Eigenschaft, von schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt zu werden, die beste weisse Schminke ist, geht daraus hervor, dass, als 1886 der grotesk weiss geschminkte englische Clown auch auf dem Continent im Circus eine stehende Figur wurde, die Wismuthpreise plötzlich stiegen [1]).

Das Handelsproduct ist manchmal mit Calciumphosphat verfälscht, was natürlich leicht zu erkennen ist.

Das basische Nitrat, wie auch das Oxyd, wird auch für die von Brianchon entdeckten Porcellanlüsterfarben verwendet. Der reine Wismuthlüster ist farblos, aber stark irisirend und glänzend. Man erhält ihn durch Aufbrennen des mit Harz und Lavendelöl vermischten basischen Nitrates. Durch Zusatz von Oxyden kann er gefärbt werden, wie durch Chromoxyd, welches eine schwefelgelbe bis citronengelbe Farbe erzeugt. Auf Zusatz von Glanzgold entsteht ein prachtvoller Kupferlüster mit Goldreflex, oder, wenn man weniger Gold nimmt, wird der Ueberzug mehr blauviolett oder rein blau, erhöht man dagegen den Goldzusatz und verdünnt die Mischung stark, so entsteht ein reines Rosenroth. Auch in der Glasmalerei wendet man diese Lüster an.

(438) Wismuthorthophosphat, $BiPO_4$, erhält man als Niederschlag, wenn man das Nitrat mit einer Lösung von Phosphorsäure, welche Salpetersäure enthält, zusammenbringt. In ähnlicher Weise entsteht das ebenfalls unlösliche Pyrophosphat, $Bi_4(P_2O_7)_3$. Schmilzt man das Oxyd mit Phosphorpentoxyd zusammen, so erhält man ein klares Glas, das beim langsamen Erkalten und Umrühren krystallinisch wird und wahrscheinlich das Tetrametaphosphat ist.

Wismutharseniat, $Bi_4(As_2O_7)_3$, ist ein weisser, in Wasser und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, welcher sich in Salzsäure löst.

Wismuthsilicat, $Bi_4(SiO_4)_3$, findet sich als Kieselwismuth oder Wismuthblende in kleinen, glänzenden, gelblichen, hellgrauen

[1]) Ber. Entw. chem. Industrie 1, 961.

bis braunen Regulärtetraëdern im Erzgebirge und enthält etwas Eisen- und Manganphosphat.

Basisches Wismuthcarbonat, $2(BiO)_2CO_3 + H_2O$, ist ein weisser Niederschlag, den man erhält, wenn man eine Lösung des Nitrates in eine kohlensaure Ammoniaklösung giesst und bei gelinder Wärme trocknet. Es dient als Arzneimittel; bei 100^0 giebt es das Wasser ab und stärker erhitzt, verwandelt es sich leicht in das Trioxyd.

Ein anderes basisches Carbonat ist Bismuthit, $3(BiO)_2CO_3 + 2Bi(OH)_3 + 3H_2O$, der im Erzgebirge und an anderen Orten mit Wismutherzen vorkommt, eine weisse, gelbliche oder grünliche Masse bildet oder in nadelförmigen Pseudomorphosen auftritt.

Chromate des Wismuthes. Setzt man normales Kaliumchromat zu einer Lösung von Wismuthnitrat, so erhält man einen citronengelben, fein krystallinischen Niederschlag von $Bi_6Cr_2O_{15} = 2(BiO)_2CrO_4 + Bi_2O_3$, der beim Erhitzen nicht schmilzt und sich nicht zersetzt. Behandelt man ihn mit einer zu seiner Lösung nicht genügenden Menge von Salpetersäure, so geht er in $Bi_2Cr_2O_9 = (BiO)_2Cr_2O_7$ über. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man eine möglichst neutrale Lösung des Nitrates in eine überschüssige Lösung von Kaliumdichromat giesst; es ist ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, das sich beim Glühen zersetzt und dunkelgrün wird. Versetzt man nach der Fällung das Ganze mit einigen Tropfen Salpetersäure und kocht einige Stunden, so bildet sich das zinnoberrothe, krystallinische Salz $(BiO)_2CrO_4$, welches, mit wenig starker Salpetersäure gekocht, sich zum Theil löst und zum Theil in rubinrothe Krystalle von der Formel $Bi_2Cr_4O_{15} + H_2O$ verwandelt [1]). Andere Wismuthpolychromate sind ebenfalls dargestellt worden [2]).

Wismuthpentoxyd und Wismuthsäure.

(439) Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5, erhält man durch Erhitzen von Wismuthsäure auf 130^0 als braunes Pulver; es ist ein sehr unbeständiger Körper, welcher bei etwas stärkerem Erhitzen Sauerstoff verliert, von Schwefelsäure unter Sauerstoffentwickelung und von Salzsäure unter Entbindung von Chlor zersetzt wird.

Wismuthsäure, $HBiO_3$, bildet sich beim Einleiten von Chlor in kochende Kalilauge, in welcher das Trioxyd aufgeschwemmt ist, wobei sich ein rothes Pulver absetzt, das man mit verdünnter Salpetersäure und Wasser wäscht. Man kann auch das basische Nitrat mit Aetznatron unter beständigem Umrühren an der Luft schmelzen, bis die Masse dunkelbraun geworden ist, zieht dann mit kochendem Wasser aus und behandelt den Rückstand wie oben. Wismuthsäure bildet

---

[1]) Muir, Journ. Chem. Soc. 1876, **2**, 12. — [2]) Ibid. 1877, **1**, 24 u. 645.

sich ferner, wenn man eine mit Wasserstoffdioxyd versetzte Lösung des Nitrates in Ammoniak giesst[1]).

Metawismuthsäure, $H_4Bi_2O_7$, entsteht, wenn man eine Lösung des Nitrates durch überschüssiges Kaliumcyanid fällt[2]), als dunkelbraunes Pulver, welches sich von der Wismuthsäure dadurch unterscheidet, dass es sich erst bei 150° unter Abgabe von Wasser zersetzt.

Die Salze der Wismuthsäuren sind wenig untersucht; löst man die gewöhnliche Säure in kochender Kalilauge und concentrirt, so erhält man nach Arppe einen rothen Niederschlag von $KBiO_3 + HBiO_3$, welcher vielleicht ein Tetrawismuthat, $K_2Bi_4O_{11} + H_2O$, ist. Nach Muir und Carnegie ist es nicht möglich, dieses Salz oder andere Bismuthate von constanter Zusammensetzung zu erhalten[3]). Als Salz der Wismuthsäure kann auch die folgende Verbindung angesehen werden.

Wismuthtetroxyd, $Bi_2O_4 = (BiO)BiO_3$, bildet sich, wenn man das Trioxyd mit Alkali an der Luft schmilzt oder es mit Kalilauge und Chlor behandelt, bis die Masse gelbroth wird. Auf Zusatz von starker Salpetersäure erhält man das gelbrothe Hydrat $Bi_2O_4 + 2H_2O$.

Verbindungen des Wismuths mit den Elementen der Schwefel- und Phosphorgruppe.

(440) Wismuthdisulfid, Bi_2S_2, erhält man als graue, metallglänzende, strahlig krystallinische Masse, die aus rechtwinkeligen Nadeln besteht, wenn man die Elemente im Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammenschmilzt und rasch erkalten lässt. Leitet man in eine luftfreie, verdünnte, alkalische Lösung von Wismuthtartrat und Zinndichlorid reines Schwefelwasserstoffgas, so verwandelt sich das zuerst gebildete Dioxyd in ein schwarzes Pulver von $Bi_2S_2 + 2H_2O$, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Behandelt man es mit Salzsäure, so findet folgende Reaction statt:

$$3\,Bi_2S_2 + 12\,HCl = 2\,Bi + 4\,BiCl_3 + 6\,SH_2.$$

Das Wismuth scheidet sich dabei als schwammige Masse aus.

Wismuthtrisulfid, Bi_2S_3, findet sich als Wismuthglanz oder Bismuthinit in rhombischen Krystallen und blätterigen oder faserigen Massen mit grauweissem Metallglanz und dem specif. Gewicht 6,4 mit anderen Wismutherzen im Erzgebirge, in Cornwall, Cumberland, Bolivia u. s. w.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen des Metalles mit einem Ueberschusse von Schwefel, sowie wenn man ein inniges Gemisch seiner Bestandtheile zweimal einem Drucke von 6500 Atmo-

---

[1]) Hasebroek, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 213. — [2]) Bödeker, Ann. Chem. Pharm. **123**, 61. — [3]) Journ. Chem. Soc. **51**, 77.

sphären aussetzt[1]). Fällt man die Lösung von Wismuthchlorid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher leicht in Salpetersäure und auch in kochender, concentrirter Salzsäure, aber nicht in Alkalien und deren Sulfiden löslich ist; erhitzt man ihn mit einer Lösung der letzteren auf 200°, so wird er krystallinisch und nimmt die Form des Wismuthglanzes an.

Wismuthoxysulfid, Bi_4O_3S, kommt als Karelilinit in krystallinischen, metallisch glänzenden, bleigrauen Massen im Altai vor. Erhitzt man ein Gemisch von 40 Theilen Schwefel mit 142 Theilen Wismuthtrioxyd zur dunklen Rothgluth, so erhält man eine graue, metallische Masse von $Bi_6O_3S_4$.

Wismuthchlorosulfid, BiSCl, erhält man durch Zusammenschmelzen bei Luftabschluss von einem Theile Schwefel und acht Theilen Ammoniumwismuthchlorid, oder Erhitzen des letzteren in einem Schwefelwasserstoffstrome in weissen Nadeln, welche unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure sind.

Wismuthtriselenid, Bi_2Se_3, wird dann durch Zusammenschmelzen der Elemente als metallglänzende, spröde, krystallinische Masse vom specif. Gewicht 6,82 erhalten, die nur von Salpetersäure und Königswasser angegriffen wird.

Wismuthtritellurid, Bi_2Te_3, findet sich als Tellurwismuth oder Tetradymit in glänzenden, stahlgrauen, weichen Rhomboëdern oder körnigen bis blätterigen Massen vom specif. Gewichte 7,2 bis 7,9 in Siebenbürgen, Ungarn, Schweden, Norwegen und den Vereinigten Staaten mit anderen Tellurerzen zusammen. In einigen Arten ist das Tellur zum Theil durch Schwefel und Selen ersetzt. Obgleich die mit reinem Material angestellten Analysen zu obiger Formel führen, so betrachten G. Rose und P. Groth[2]) dieses Mineral als eine isomorphe Mischung der Elemente, da es nicht isomorph mit Wismuthglanz ist und ausserdem Wismuth und Tellur sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen lassen.

Phosphor und Arsen haben wenig Verwandtschaft zu Wismuth; der erstere geht keine Verbindung mit dem geschmolzenen Metall ein; leitet man aber einen Strom von Phosphorwasserstoff durch eine Wismuthlösung, so erhält man ein schwarzes Phosphid, welches, bei Luftabschluss erhitzt, in seine Elemente zerfällt.

Eine Legirung von Wismuth und Arsen giebt beim Erhitzen fast vollständig das letztere ab. Arsenwasserstoff erzeugt in einer Wismuthlösung einen schwarzen Niederschlag, welcher sich gerade so verhält.

---

[1]) Spring, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 999 u. 2723. — [2]) Tabell. Uebersicht d. einf. Mineralien, S. 73.

Erkennung und Bestimmung des Wismuths.

(441) Wenn man eine Wismuthverbindung auf einem Asbestfaden in dem oberen Reductionsraume von Bunsen's Brenner erhitzt, so setzt sich auf ein hineingehaltenes und mit Wasser gekühltes Porcellanschälchen metallisches Wismuth als brauner bis schwarzer Ueberzug ab, der sich in kalter, verdünnter Salpetersäure nur langsam löst. Erhitzt man auf dem Kohlenstäbchen, so erhält man spröde Metallkörner, deren Lösung, in Salpetersäure mit Zinndichlorid und Natronlauge versetzt, einen braunen Niederschlag von Wismuthdioxyd giebt.

Charakteristisch für Wismuthsalze ist, dass Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen schwarzbraunes Sulfid fällt, das nicht im Ammoniumsulfid, aber leicht in Salpetersäure löslich ist. Ferner werden die nicht zu sauren Lösungen durch Wasser unter Bildung unlöslicher basischer Salze gefällt, und Ammoniak schlägt daraus weisses Hydroxyd nieder.

Diese Reactionen benutzt man, um Wismuth von anderen Metallen zu trennen und neben denselben zu erkennen. Sind andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle vorhanden, so behandelt man den gewaschenen Schwefelwasserstoffniederschlag zunächst mit Ammoniumsulfid zur Entfernung von Arsen, Antimon und Zinn, wäscht dann wieder gut aus, löst in Salpetersäure, filtrirt, setzt zum Filtrate verdünnte Schwefelsäure, um Blei niederzuschlagen, filtrirt wieder und giebt einen Ueberschuss von Ammoniak zu, welches Wismuthhydroxyd fällt, während etwa vorhandenes Kupfer oder Cadmium in Lösung bleiben. Den Niederschlag löst man in wenig Salzsäure, concentrirt durch Eindampfen und versetzt mit viel Wasser, wodurch unlösliches Oxychlorid gefällt wird. Hierbei ist zu beachten, dass man vorher durch längeres Behandeln der Sulfide mit Schwefelammonium und Auswaschen mit Wasser das Antimon vollständig zu entfernen hat, da Antimonchlorid ebenfalls mit Wasser ein unlösliches Oxychlorid giebt.

Quantitativ kann man Wismuth auf verschiedene Weise bestimmen. Enthält die Lösung nur Nitrat, so fällt man mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzt längere Zeit fast bis zum Kochen, filtrirt, trocknet und führt den Niederschlag durch Glühen in das Trioxyd über, welches man wägt. Sind andere Säuren gegenwärtig, so fällt man mit Schwefelwasserstoff, löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure und verfährt wie oben; oder man trocknet das Schwefelwismuth, zieht etwa vorhandenen freien Schwefel mit Kohlendisulfid aus und trocknet das zurückbleibende reine Sulfid bei 100°. Man kann es auch, sowie das Oxychlorid, durch Schmelzen mit Kaliumcyanid in das Metall verwandeln, das mit Wasser und Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wird. Endlich kann man die möglichst wenig freie Säure haltende Lösung des Nitrates mit Kaliumdichromat ausfällen oder sie mit Arsensäure niederschlagen und das bei 120° getrocknete Arseniat wägen.

Das Atomgewicht des Wismuths wurde zuerst genauer von Gmelin[1]) und dann von Schneider[2]) durch Oxydation des Metalles zu Trioxyd bestimmt; aus ihren Resultaten berechnet es sich zu 207,5, während Dumas[3]) aus der Analyse des Chlorides die Zahl 210 ableitete. Die letztere Zahl wurde als die genauere angenommen, wegen der schon erwähnten gleichen Differenz zwischen den Atomgewichten analoger Elemente:

In . . . 113,4,	Sn . . . 117,8,	Sb . . . 121,
Tl . . . 203,6,	Pb . . . 206,4,	Bi . . . 210.

Löwe dagegen fand durch Umwandlung des Metalles in Trioxyd die Zahl 207,3[4]), und Marignac, indem er letzteres in das Sulfat verwandelte, erhielt den Werth 207,6[5]). A. Classen, welcher absolut reines Wismuthmetall in Trioxyd umwandelte[6]), erhielt als Atomgewicht die Zahl 208,37. Schneider[7]) besteht neuerdings auf die Richtigkeit seiner Zahl.

Die physikalischen Eigenschaften der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth stehen in innigem Zusammenhange mit den Atomgewichten. Je höher das Atomgewicht, um so mehr tritt eine Verdichtung der Substanz hervor, so dass bei den Elementen Antimon und Wismuth metallische Eigenschaften sich geltend machen. Während Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon mit drei Atomen Wasserstoff sich vereinigen, ist eine Verbindung des Wismuths mit Wasserstoff unbekannt. Auch das Verhalten der genannten Elemente gegen Sauerstoff ist charakteristisch und steht in Beziehung zu der Grösse des Atomgewichtes. Die Sauerstoffverbindungen der Elemente mit niedrigem Atomgewicht bilden kräftige Säuren, während die Sauerstoffverbindungen der Elemente mit metallischem Charakter basische Natur besitzen.

Bei den nachfolgenden Elementen Vanadin, Tantal, Niob, welche besonders durch ihre säurebildenden Pentoxyde zu denen der Phosphorgruppe in naher Beziehung stehen, indess auch Aehnlichkeit mit Eisen, Chrom und Wolfram zeigen, tritt der metallische Charakter noch mehr hervor. Gegenüber Wasserstoff sind dieselben, wie das Wismuth, indifferent.

Vanadin.

V = 51,2.

(442) Humboldt[8]) berichtete 1803 von Mexico an das französische National-Institut, der dortige Professor der Mineralogie del Rio

---

[1]) Handbuch, 4. Aufl., **2**, 848 — [2]) Pogg. Ann. **82**, 303. — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 177. — [4]) Zeit. analyt. Chemie **22**, 498. — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 3056. — [6]) Ibid. **23**, 938. — [7]) Journ. f. prakt. Chemie 1894. — [8]) Gilb. Ann. **71**, 7.

habe 1801 in einem Bleierz von Zimapan ein neues Metall entdeckt, welches er, weil seine Salze in Säuren und Feuer schön roth würden, Erythronium (ἐρυθρός, roth) nannte. Collet-Descotils erklärte 1805 das Mineral für Bleichromat, welcher Ansicht del Rio beitrat. 1830 entdeckte dann Sefström[1]) zu Fahlun in dem Eisen, das aus dem Erz von Taberg gewonnen wurde, ein neues Metall, dem er den Namen Vanadium gab, nach Vanadis, einem Beinamen der Göttin Freya; in demselben Jahre zeigte Wöhler[2]), dass del Rio's Entdeckung begründet war und das Erz von Zimapan Bleivanadat ist.

Die chemischen Verhältnisse des neuen Metalles wurden zunächst von Berzelius weiter untersucht, und dieser kam zu dem Schlusse, dass es dem Chrom und Molybdän nahe verwandt sei und wie diese ein säurenbildendes Trioxyd bilde. Diese Ansicht galt als richtig, bis 1867 Roscoe nachwies, dass der als metallisches Vanadin betrachtete Körper das Nitrid oder ein niederes Oxyd dieses Elementes ist, dass das flüchtige Chlorid Sauerstoff enthält und in seiner Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid entspricht, während das höchste Oxyd ein Pentoxyd ist. Das Vanadin gehört daher nicht zur Chromgruppe, sondern zur Antimongruppe, welche sich eng an die Phosphorgruppe anschliesst.

Das Vanadin ist in der Natur zwar ziemlich verbreitet, findet sich aber nur in einigen seltenen Mineralien in erheblicher Menge, wie im Decloïzit, $Pb_2V_2O_7$, Dechenit, $(PbZn)(VO_3)_2$, Pucherit, $BiVO_4$, Vanadinit, $3Pb_2(VO_4)_2 + PbCl_2$, Volborthit, $(CuCa)_3(VO_4)_2 + H_2O$, Mottramit, $(PbCu)_3(VO_4)_2 + 2(PbCu)(OH_2)$, Psittacinit, $(PbCu)_3(VO_4)_2 + 3Cu(OH)_2 + 6H_2O$, Roscoelit, $4AlVO_4 + K_4Si_9O_{20} + H_2O$.

Von diesen Mineralien kommt der Mottramit in grösserer Menge vor, und man verwendet ihn zur Darstellung anderer Vanadinverbindungen, namentlich des Pentoxyds und Ammoniumvanadats, welche von der Magnesium-Metal-Company in Patricroft bei Manchester im Grossen gewonnen werden.

Spurweise findet sich Vanadin in vielen anderen Mineralien, wie im Uranerz von Joachimsthal, im Rutil, in gewissen Eisenerzen, Thonen, Basalt, Trapp u. s. w., aus denen es oft in verschiedene Industrieproducte übergeht, wie Roheisen, Eisenschlacken, Soda und phosphorsaure Soda, in der man es bis zu 0,2 Proc. gefunden hat. Die in Creuzot beim basischen Stahlprocess (siehe Capitel Eisen) erhaltenen Schlacken enthalten 1 bis 2 Proc., weshalb man sie ebenfalls zur Darstellung von Vanadinverbindungen benutzt. Vanadin ist auch in der Sonne enthalten.

(443) Durch Erhitzen des flüchtigen Oxychlorides in einem Ammoniakstrome erhielt Berzelius einen metallisch aussehenden Körper,

[1]) Pogg. Ann. 21, 43. — [2]) Ibid. 22, 1.

den er für Vanadin hielt, welcher aber, wie Roscoe gezeigt hat, ein Nitrid ist. Das Metall kann nur durch Reduction des Dichlorides mit Wasserstoff erhalten werden. So einfach auch die Reaction erscheint, so schwierig ist es doch, reines Vanadin in irgend erheblicher Menge darzustellen. Erstens ist die Darstellung des Dichlorides selbst mit

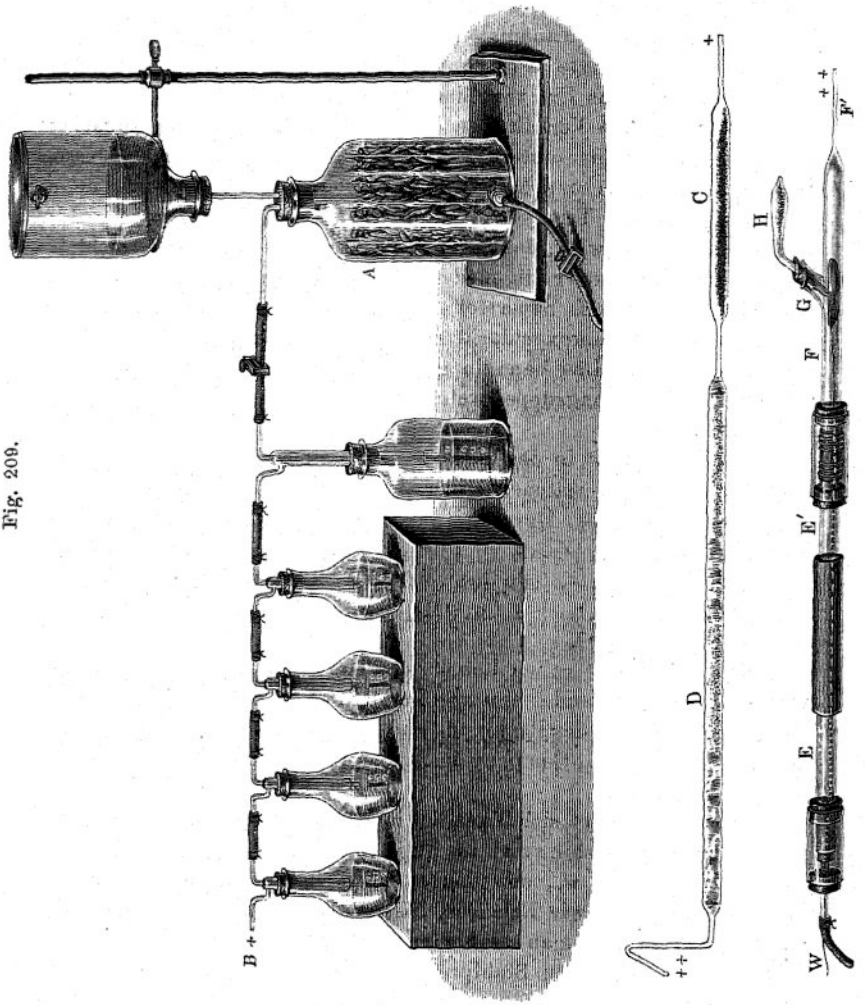


Fig. 209.

grossen Schwierigkeiten verknüpft, und ausserdem ist dasselbe ein äusserst hygroskopischer Körper. Man muss aber jede Spur von Feuchtigkeit und Sauerstoff vermeiden, da sich sonst das Metall oxydirt und das Oxyd nicht durch Wasserstoff reducirt wird.

Der Apparat, welcher zur Darstellung des Vanadins dient, ist in Fig. 209 dargestellt. Der Wasserstoffapparat *A* ist so eingerichtet,

dass das Gas sich ununterbrochen eine Woche lang entwickeln kann, indem man von Zeit zu Zeit das obere Gefäss mit frischer Säure füllt und die Lösung des Zinksulfates unten ablaufen lässt. Um das Gas zu reinigen, geht es zuerst durch eine Lösung von Bleizucker, dann durch eine mit Silbernitrat, und von da durch drei höchst concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflaschen. Um jede Spur Sauerstoff zu entfernen, geht der Wasserstoff dann bei C über rothglühenden Platinschwamm und dann bei D über Phosphorpentoxyd, um das gebildete Wasser zu absorbiren. Die Verbindungen, welche aus Kautschukstopfen und Röhren bestehen, werden mit geschmolzenem Paraffin dicht gemacht und die letzteren noch mit Kupferdraht umbunden.

Der Reductionsapparat, welcher im rechten Winkel mit der Röhre CD verbunden ist, besteht aus der Porcellanröhre EE', welche in einem Hofmann'schen Verbrennungsofen liegt und in der Mitte, wo sie erhitzt wird, von einem Mantel von Eisenblech umgeben ist. Sie ist mit dem Wasserstoffapparate durch die weite Glasröhre FF' verbunden und, um einen recht dichten Verschluss herzustellen, ist die Kautschukverbindung zwischen der Glas- und Porcellanröhre mit einem Glascylinder umgeben und der Zwischenraum mit geschmolzenem Paraffin oder Quecksilber gefüllt; eine ähnliche Vorrichtung ist an dem anderen Ende angebracht. Um das wasserfreie Dichlorid, ohne es der Luft auszusetzen, in den Apparat zu bringen, wird es in der Röhre, in der es dargestellt wurde, eingeschmolzen und dieselbe mit einem durchbohrten Kautschukstopfen durch den Tubulus G in der Glasröhre FF' befestigt.

Nachdem der ganze Apparat so hergerichtet ist, lässt man 12 Stunden lang reinen trockenen Wasserstoff durch ihn streichen, um alle Luft und Feuchtigkeit auszutreiben. Man nimmt dann die Röhre H heraus, schneidet die untere Spitze ab, bringt sie wieder schnell an ihren Platz zurück und dreht sie dann so herum, dass das Dichlorid in das darunter stehende Platinschiffchen fällt, welches man durch das Ende des Platindrahtes W in die Mitte der Porcellanröhre schiebt. Nachdem der Draht abgeschnitten, verbindet man das vordere Ende der Röhre mit einer Glasröhre, welche in concentrirte Schwefelsäure taucht, überzieht den Kautschukverschluss des Tubulus mit geschmolzenem Paraffin, lässt wieder reinen Wasserstoff während sechs Stunden durch den Apparat gehen und erhitzt dann allmälig die Mitte der Porcellanröhre zur hellen Rothgluth, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, sodann noch einige Stunden und lässt schliesslich im Wasserstoffstrome erkalten. Der ganze Vorgang dauert 40 bis 80 Stunden, je nachdem man 1 bis 4 g des Dichlorides in Arbeit nimmt.

Vanadin ist ein hellgraues Pulver, welches unter dem Mikroskope krystallinisch und silberglänzend erscheint; es hat das specif. Gew. 5,5, oxydirt sich langsam an der Luft, schneller bei gelindem Erhitzen unter Glühen und verbrennt, in die Flamme gestreut, mit glänzendem

Funkensprühen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; heisse concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, und von Salpetersäure wird es rasch oxydirt unter Bildung einer blauen Lösung. Wässerige Alkalien sind ohne Einwirkung; geschmolzenes Natron nimmt es auf, wobei sich Wasserstoff entwickelt und Natriumvanadat entsteht. In Chlorgas verbrennt es beim Erhitzen zu Tetrachlorid, und es verbindet sich bei Rothgluth direct mit Stickstoff[1]).

Das auf obige Weise gewonnene Metall enthält stets etwas Wasserstoff eingeschlossen und fast immer etwas Oxyd beigemischt, da bei der langen Dauer der Operation Diffusion von Luft, trotz aller Vorsicht, kaum zu vermeiden ist.

Vanadin und Sauerstoff.

(444) Vanadin bildet die folgenden Oxyde:

Vanadinmonoxyd	V_2O,
Vanadindioxyd	V_2O_2,
Vanadintrioxyd	V_2O_3,
Vanadintetroxyd	V_2O_4,
Vanadinpentoxyd	V_2O_5.

Von diesen ist das letzte das wichtigste, da es den Ausgangspunkt aller anderen Vanadinverbindungen bildet, weshalb es zunächst beschrieben werden soll.

Vanadinpentoxyd, V_2O_5. Um diese Verbindung aus einem Vanadinmineral darzustellen, hat man verschiedene Methoden. Am besten bedient man sich des Mottramites, welcher als dünner Ueberzug auf den Körnern des Keupersandsteins von Alderley Edge und Mottram in Cheshire und auch an anderen Orten vorkommt.

Man zieht mit starker Salzsäure aus, wäscht den Rückstand mit Wasser, concentrirt die Lösungen und dampft mit einem Ueberschuss von Salmiak ein, wobei sich das schwerlösliche Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, ausscheidet, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren von Kupfer und Eisen befreit. Durch gelindes Erhitzen des Salzes erhält man schon ziemlich reines Pentoxyd, welches man in Wasser aufrührt und Ammoniak einleitet, bis das Pentoxyd gelöst ist, während Kieselerde, Phosphate u. s. w. zurückbleiben und abfiltrirt werden. Das Filtrat liefert durch Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes phosphorfreies Pentoxyd, das man auch leicht rein erhält durch Zersetzung des Oxychlorides mit Wasser, wobei es sich als gelbrothes Pulver ausscheidet. Am hartnäckigsten hängt ihm Kieselerde an, welche man entfernt, indem man es, mit reiner Schwefelsäure angefeuchtet,

[1]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 70.

einige Tage in einem Platingefässe den Dämpfen von Flusssäure aussetzt. Man verjagt dann die Säure und schmilzt den Rückstand, welcher beim Erkalten in durchsichtigen, langen, fast metallglänzenden, rothbraunen Krystallnadeln erstarrt, welche dem rhombischen Systeme angehören (Nordenskjöld) und das specif. Gewicht 3,35 haben (J. J. Watts). Wenn das Oxyd nicht rein ist, so erstarrt es gewöhnlich amorph, während das reine im Augenblick, wo es krystallisirt, durch die ganze Masse erglüht. Vanadinpentoxyd ist zugleich eine schwache Base und ein säurenbildendes Oxyd.

Durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Phosphorpentoxyd oder auf phosphorsaure Alkalien entstehen nach C. Friedheim[1]) zwei Reihen von Verbindungen, die Luteo- und Purpureoverbindungen. Zu den ersteren gehören die Säure $P_2O_5 . V_2O_5, 2H_2O$ und die Salze:

$$(NH_4)_2O . V_2O_5 . P_2O_5 + 3H_2O,$$
$$(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5 + 7H_2O.$$

Den bisher bekannten Luteoverbindungen kommt die Formel:

$$7R_2O . 12V_2O_5 . P_2O_5 + 26H_2O \text{ zu.}$$

Vanadylsalze.

(445) Das Pentoxyd löst sich in starken Säuren mit gelber Farbe und bildet Salze, welche das dreiwerthige Radical VO enthalten. Das Vanadylchlorid, $VOCl_3$, ist im wasserfreien Zustande eine gelbe, flüchtige Flüssigkeit, welche später beschrieben werden wird. Von anderen Salzen, welche zum Theil, wie die Phosphate und Sulfate, krystallinisch sind, hat man bis jetzt nur die letzteren näher untersucht.

Normales Vanadylsulfat, $(VO)_2(SO_4)_3$, erhält man nach Berzelius durch Auflösen des Pentoxydes in heisser Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist und Abdampfen bei möglichst niedriger Temperatur in rothbraunen, krystallinischen und sehr zerfliesslichen Schuppen. Dieselbe Verbindung erhält man in kleinen, rubinrothen Octaëdern, wenn man das Pentoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure kocht; erhitzt man sie auf den Schmelzpunkt des Bleies, so entsteht das basische Salz $(VO)_2O(SO_4)_2$ als rothe Masse mit kleinen, lebhaft glänzenden Krystallflächen[2]).

Löst man das Pentoxyd in concentrirter Schwefelsäure und verdampft, so erhält man das basische Salz $VO(OH)SO_4$ als rothgelbes, sandiges Pulver, welches nach Gerland identisch mit der vorhergehenden Verbindung ist. Versetzt man eine Lösung von Kaliumvanadat und dampft ein, so erhält man ein krystallinisches Pulver des Doppelsalzes $K_2SO_4 + (VO)_2(SO_4)_3$ (Berzelius).

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 1530. — [2]) Gerland, Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 98.

Vanadinsäuren.

(446) Die normale Vanadinsäure, H_3VO_4, ist nur in Salzen bekannt.

Metavanadinsäure, HVO_3, wurde zuerst von Gerland durch Kochen von Kupfervanadat mit wässeriger, schwefliger Säure erhalten, wobei sich erst gelbe Krystalle bilden, welche nach theilweiser Oxydation an der Luft und durch wiederholtes Kochen mit schwefliger Säure sich in schön glänzende Schuppen von Metavanadinsäure verwandelten. Einfacher erhält man dieses schöne Präparat, welches als Vanadinbronze zum Bronciren vorgeschlagen ist, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit Ueberschuss von Salmiak so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und dann allmälig auf 75° erhitzt, wo die Abscheidung der Verbindung anfängt und langsam fortschreitet, bis nach einigen Stunden alles Vanadin bis auf Spuren ausgefällt ist. Das Präparat fällt um so schöner aus, je mehr Material man verarbeitet und je langsamer man erhitzt. Man erhält dann Vanadinbronze von so lebhaftem Glanze und so prachtvoller Farbe, dass sie der echten Goldbronze kaum oder nicht nachsteht[1]).

Verdampft man die frisch bereitete Lösung des Kupfervanadats rasch in flachen Schalen, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser klar löst. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse, so erhält man nach einigen Tagen eine wässerige Lösung von reiner Vanadinsäure, die beim Erhitzen klar bleibt und beim Eindampfen rothes, amorphes Pentoxyd absetzt.

Pyrovanadinsäure, $H_4V_2O_7$, erhält man als braunen, dem Ferrihydroxyd ähnlichen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Tetravanadats oder Hexavanadats mit Salpetersäure fällt. An der Luft getrocknet, hat er obige Zusammensetzung, giebt aber über Schwefelsäure ein Molecül Wasser ab (von Hauer).

Nach Ditte bildet sich eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, wenn man das nicht erhitzte Pentoxyd feuchter Luft aussetzt. Bringt man es dann in mit Wasserdampf gesättigte Luft, so entsteht das Hydrat $H_4V_2O_7 + 6H_2O$, welches von Wasser in eine klebrige, fast gallertartige Masse verwandelt wird und sich in viel Wasser zu einer blutrothen Flüssigkeit löst, die im Liter etwa 8 g Pentoxyd enthält und sich beim Kochen nicht verändert. Einige Tropfen Salpetersäure aber erzeugen einen rothen, flockigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von mehr Säure wieder mit strohgelber Farbe löst. Lässt man die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten, so bleibt eine rothe, sammtartige Masse zurück, die sich wieder in Wasser mit dunkelrother Farbe löst, während von Hauer's Verbindung eine

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 874.

goldgelbe Lösung bildet, welche im Liter nur 0,5 Vanadinpentoxyd enthält. Auch das geschmolzene Pentoxyd löst sich in etwa 2000 Theilen Wasser und bildet eine gelbe, sauer reagirende Lösung [1]).

Die Vanadate.

(447) Berzelius, welcher das Vanadindioxyd für das Metall hielt, betrachtete demgemäss das höchste Oxyd als ein Trioxyd, welches den Chromaten entsprechende Salze bildet. Zu dem von ihm dargestellten sogenannten normalen Vanadaten fügte dann von Hauer [2]) noch zwei andere Reihen hinzu, deren Zusammensetzung den Dichromaten und Trichromaten entsprach, und welche danach benannt wurden. Nachdem aber Roscoe die richtige Formel des höchsten Vanadinoxydes ermittelt hatte, stellte es sich heraus, dass die normalen Vanadate den Metaphosphaten entsprechen, und es gelang ihm auch dann, den Ortho- und Pyrophosphaten entsprechende Salze der Vanadinsäure darzustellen [3]); die von von Hauer entdeckten Salze bezeichnet man geeigneter jetzt als Tetravanadate und Hexavanadate. Wir kennen also jetzt die folgende Reihe:

Natriummetavanadat	$NaVO_3$,
Natriumorthovanadat	Na_3VO_4,
Natriumpyrovanadat	$Na_4V_2O_7$,
Natriumtetravanadat	$Na_2V_4O_{11}$,
Strontiumhexavanadat	SrV_6O_{16}.

Ausserdem kennt man noch andere Polyvanadate [4]).

Kaliummetavanadat, KVO_3, erhält man durch Zusammenschmelzen der erforderlichen Mengen von Kaliumcarbonat und Vanadinpentoxyd; es löst sich langsam in kaltem, leicht in heissem Wasser und schwierig in Kalilauge. Die Lösung giebt beim Eindampfen einen Syrup, welcher zu einer weissen, erdigen Masse eintrocknet, die beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Kocht man es mit Wasser und Vanadinpentoxyd oder schmilzt es mit dem letzteren zusammen, so erhält man Kaliumtetravanadat, $K_2V_4O_{11} + 3H_2O$, welches in breiten, rothgelben Blättern krystallisirt und wenig löslich in kaltem, aber sehr leicht löslich in heissem Wasser ist. Beim Erhitzen verliert es zuerst Wasser und wird ziegelroth, dann schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer gelben Masse erstarrt.

Natriumorthovanadat, $Na_3VO_4 + 12H_2O$. Um dieses Salz zu erhalten, schmilzt man das Pentoxyd mit Soda im richtigen Verhältniss zusammen. Die geschmolzene Masse wird in möglichst wenig

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] **13**, 190. — [2]) Journ. prakt. Chem. **69**, 388. — [3]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 101. — [4]) Carnelley, Ann. Chem. Pharm. **166**, 155; Manasse, ibid. **240**, 23; Ditte, l. c.

kaltem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, worauf sich das Salz in hexagonalen Prismen, die mit Natriumorthophosphat isomorph sind, ausscheidet. Es hat eine stark alkalische Reaction und wird durch Wasser langsam in der Kälte, schnell beim Kochen in Aetznatron und Natriumpyrovanadat zerlegt:

$$2\,Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2\,NaOH.$$

Natriumfluovanadat, $(Na_3VO_4)_2NaF + 19\,H_2O$, bildet sich, wenn man Natriumfluorid zu einer Lösung der vorhergehenden Salze setzt und krystallisirt, wie die entsprechenden Verbindungen des Phosphors und Arsens, in klaren, regulären Octaëdern [1]).

Natriumpyrovanadat, $Na_4V_2O_7 + 18\,H_2O$, krystallisirt in grossen, sechsseitigen Tafeln und ist leicht in Wasser löslich; Alkohol fällt es aus der Lösung in glänzenden Schuppen. Man stellt es am besten dar durch Zusammenschmelzen des Pentoxydes mit der erforderlichen Menge von Soda; es schmilzt leichter als das Orthovanadat und bildet sich bei der Darstellung des letzteren zuerst; lässt man daher die Temperatur nicht hoch genug steigen, so erhält man das letztere Salz beim Auskrystallisiren.

Natriummetavanadat, $NaVO_3$, gleicht dem Kaliumsalze und wird ähnlich wie dieses in Natriumtetravanadat, $Na_2V_4O_{11} + 9\,H_2O$, übergeführt, welches beim freiwilligen Verdampfen in grossen, schön orangefarbenen Krystallen erhalten wird. Es ist in Wasser nur wenig löslich, färbt aber dasselbe stark, so dass man 1 Theil in 200 000 Theilen noch durch die gelbe Farbe erkennen kann. An der Luft verwittert es, färbt sich rostbraun, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt zu einer dunkelrothen, amorphen Masse.

Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, ist das wichtigste Vanadinsalz; man erhält es durch Auflösen des Pentoxydes in überschüssigem Ammoniak und Verdampfen oder Fällen mit Alkohol, in welchem es unlöslich ist. Es bildet farblose, durchsichtige, krystallinische Krusten und ist in concentrirter Salmiaklösung so gut wie unlöslich, weshalb man es auch erhält, wenn man in eine Meta- oder Pyrovanadatlösung ein Stück Salmiak legt:

$$Na_4V_2O_7 + 4\,NH_4Cl = 2\,NH_4VO_3 + 2\,NH_3 + 4\,NaCl + H_2O.$$

Seine Lösung wird von Galläpfelaufguss tief schwarz gefärbt und Berzelius schlug diese Flüssigkeit als Tinte vor. Dieselbe greift aber Stahlfedern ausserordentlich rasch an, und die damit erzeugten Schriftzüge blassen bald ab.

Ammoniumtetravanadat, $(NH_4)_2V_4O_{11} + 4\,H_2O$, erhält man auf Zusatz von Essigsäure zu der kochenden Lösung des Metavanadates bis der Niederschlag sich wieder löst. Aus der gelbrothen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 286.

Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Salz in grossen, durchsichtigen, orangerothen Krystallen ab. Krystallisirt man es wiederholt aus essigsäurehaltigem Wasser, so erhält man prachtvoll rothe Krystalle von Ammoniumhexavanadat, $(NH_4)_2V_6O_{16} + 6H_2O$.

(448) Calciumpyrovanadat, $2Ca_2V_2O_7 + 5H_2O$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der durch Doppelzersetzung des entsprechenden Natriumsalzes mit Calciumchlorid entsteht. Fällt man eine Lösung von Natriumorthovanadat mit Calciumchlorid, so erhält man dasselbe Salz mit Calciumhydroxyd gemischt, indem Calciumorthovanadat sogleich zerfällt, nach der Gleichung:

$$Ca_3(VO_4)_2 + H_2O = Ca_2V_2O_7 + Ca(OH)_2.$$

Calciummetavanadat, $Ca(VO_3)_2 + 4H_2O$, scheidet sich in gelblichen, zu Warzen vereinigten Krystallen aus, wenn man eine Lösung von Kaliummetavanadat und Calciumchlorid verdunsten lässt.

Calciumtetravanadat, $CaV_4O_{11} + 6H_2O$, erhält man, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit Calciumchlorid verdunsten lässt in schön rothen Krystallkrusten.

Bleiorthovanadat, $Pb_3(VO_4)_2$, ist ein fast weisser, unlöslicher Niederschlag, den man auf Zusatz von Bleizuckerlösung zu einer Lösung von Natriumorthovanadat erhält. Dieses Salz kommt mit Bleichlorid verbunden als Vanadinit, $3Pb_3(VO_4)_2 + PbCl_2$ oder $Pb_3(VO_4)_2 + Pb(VO_4)Cl$, vor, welcher gelbe bis rothbraune, hexagonale Prismen bildet und isomorph mit Apatit ist; er hat das specifische Gewicht 6,6 bis 7,2 und enthält häufig etwas Phosphorsäure. Del Rio fand dieses Mineral zuerst in Zimapan in Mexico; es kommt auch bei Leadhills in Schottland, in Kärnthen und am Ural vor.

Künstlich wurde es erhalten durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd, Vanadinpentoxyd und Bleichlorid in den richtigen Verhältnissen. Die geschmolzene Masse enthält Hohlräume, in denen nadelförmige Krystalle auftreten. Kocht man sie mit Wasser, so zerfällt sie in ein krystallinisches Pulver, welches aus kleinen, hexagonalen Säulen besteht, die den Wachsglanz und die gelbe Farbe des natürlichen Vanadates zeigen und das specifische Gewicht 6,707 haben (Roscoe).

Bleipyrovanadat, $Pb_2V_2O_7$, kommt als Decloïzit in rhombischen Krystallen in Südamerika vor; es hat eine olivengrüne bis schwarze Farbe mit Bronzeglanz und das specifische Gewicht 5,839 und enthält gewöhnlich Zink, Eisen, Mangan und Kupfer. Fällt man eine Lösung von Natriumpyrovanadat mit Bleizucker, so erhält man das basische Salz $Pb_5V_4O_{15}$ als hellgelben Niederschlag.

Bleimetavanadat, $Pb(VO_3)_2$, ist ein gelber Niederschlag, der durch Fällen von Bleizucker mit der Lösung eines Metavanadates entsteht; Dechenit besteht ebenfalls der Hauptsache nach aus diesem Salz, enthält aber fast immer einen Theil des Bleies durch Zink ersetzt

und kommt in gelben, braunen bis tiefrothen, tropfsteinähnlichen, trauben- oder nierenförmigen Massen, vom specifischen Gewicht 5,6 bis 5,8 mit anderen Bleierzen vor.

Bleitetravanadat, PbV_4O_{11}, wird durch Fällen des entsprechenden Kaliumsalzes mit Bleinitrat als rothgelber, etwas in Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

Kupferorthovanadat, $Cu_3(VO_4) + H_2O_2$, kommt als Volborthit vor, in welchem ein Theil des Kupfers durch Calcium ersetzt ist; es krystallisirt in kleinen gelben oder grünen hexagonalen Tafeln vom specifischen Gewicht 3,55 und findet sich in Thüringen und am Ural.

Kupferpyrovanadat, $Cu_2P_2O_7$, ist ein gelber krystallinischer, Kupfermetavanadat ein apfelgrüner Niederschlag.

Silberorthovanadat, Ag_3VO_4, erhält man durch Fällen einer frisch bereiteten Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als tief orangerothen Niederschlag, welcher sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak löst.

Silberpyrovanadat, $Ag_4V_2O_7$, ist ein schwerer, hellgelber, und Silbermetavanadat, $AgVO_3$, ein hellgelber, gallertartiger Niederschlag. Vanadinsäure bildet, wie Phosphorsäure, auch complicirt zusammengesetzte Verbindungen mit den Wolframaten und Molybdaten [1]).

---

(449) Vanadinmonoxyd, V_2O, entsteht durch allmälige Oxydation des Metalles an der Luft als braunes Pulver, welches sich beim Erhitzen leicht höher oxydirt.

Vanadindioxyd, V_2O_2, erhält man durch Erhitzen der höheren Oxyde mit Kalium (Berzelius), oder wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Vanadinoxychloriddampf über glühende Kohlen leitet [2]). Es bildet ein hellgraues, glänzendes Pulver oder metallisch glänzende Krusten vom specifischen Gewicht 3,64. Es verbindet sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zu Pentoxyd und mit Chlor zu Vanadinoxychlorid, $VOCl_3$; in allen einfachen Säuren ist es unlöslich; aber Königswasser löst es mit blauer Farbe. Diese Eigenschaften erklären leicht, warum Berzelius dieses Oxyd für metallisches Vanadin hielt; denn es hat fast alle Eigenschaften eines Elementes und muss als ein dem Uranyl ähnlich zusammengesetztes Radical angesehen werden, welches Vanadyl, VO, genannt wird, und von dessen Verbindungen schon einige Salze oben beschrieben worden sind.

---

[1]) Vergl. A. Rosenheim, Ann. Chemie Pharm. 251, 197. C. Friedheim. Ber. Deutsch. Chem. Gesell. 1890, S. 1505, 1891, S. 1173. — [2]) Schafarik, Ann. Chem. Pharm. 109, 85.

Obgleich es in Säuren unlöslich ist, kann man es doch in Lösung erhalten, indem man eine Lösung des Pentoxydes in Schwefelsäure mit Zink Cadmium oder Natriumamalgam behandelt. Die gelbe Farbe der Lösung geht durch alle Schattirungen von Grün bis Blau und nimmt zuletzt eine Lavendelfarbe an; dass diese Lösung wirklich das Dioxyd enthält, lässt sich leicht durch eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat feststellen, welche das Dioxyd wieder in Pentoxyd überführt.

Die lavendelblaue Lösung absorbirt Sauerstoff rascher als irgend ein anderes Reductionsmittel und bleicht Indigo und andere organische Farbstoffe so rasch wie Chlor. Neutralisirt man sie mit Zink und setzt sie der Luft aus, so färbt sie sich in wenigen Secunden braun und ist daher ein ebenso empfindliches Reagens auf Sauerstoff, als eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure.

Vanadintrioxyd, V_2O_3, erhält man durch Erhitzen des Pentoxydes in Wasserstoff oder Glühen in einem Kohlentiegel als schwarzes, fast metallisch glänzendes und unschmelzbares Pulver, welches, wenn es noch heiss ist, pyrophorisch ist und zu Pentoxyd verglimmt; auch bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es allmälig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Tetroxyd. Erhitzt man es in Chlorgas, so bilden sich Vanadinpentoxyd und Vanadylchlorid:

$$3\,V_2O_3 + 6\,Cl_2 = V_2O_5 + 4\,VOCl_3.$$

Es löst sich nicht in Säuren; man kann es aber leicht in Lösung erhalten, wenn man zu der schwefelsauren Lösung des Pentoxydes Magnesium fügt, welches eigenthümlicher Weise dasselbe nur zu Trioxyd, und nicht wie die oben erwähnten Metalle, zu Dioxyd reducirt. Man erhält so eine grüne Lösung, welche sich auch bildet, wenn man die durch Oxydation der neutralen Lösung des Dioxydes erhaltene braune Flüssigkeit ansäuert. Nach Schafarik hat das Trioxyd basische Eigenschaften und bildet Salze, welche im wasserfreien Zustande roth und im wasserhaltigen grün sind.

Vanadintetroxyd, V_2O_4, wird durch allmälige Oxydation der vorhergehenden Verbindung an der Luft in blauen, glänzenden Krystallen erhalten und entsteht auch durch gemässigte Reduction des Pentoxydes. Es löst sich in Säuren mit blauer Farbe; diese Lösungen erhält man auch, wenn man das Pentoxyd in schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd oder Oxalsäure reducirt oder durch die sauren Lösungen der niederen Oxyde Luft leitet. Fällt man die blaue Lösung in der Kälte mit Natriumcarbonat, so erhält man einen weissgrauen Niederschlag von $V_2O_4 + 7\,H_2O$ oder $V_2O_2(OH)_4 + 5\,H_2O$, welcher zu einer schwarzen, amorphen Masse eintrocknet, die bei 100° vier Molekeln Wasser abgiebt. Diese Verbindungen haben sowohl basische, wie saure Eigenschaften und bilden daher zwei Reihen von Salzen.

Divanadylsalze.

(450) In diesen Verbindungen kann man das vierwerthige Radical, Divanadyl, V_2O_2, annehmen.

Divanadyltetrachlorid, $V_2O_2Cl_4 + 5H_2O$. Wenn man das Pentoxyd in heisser, concentrirter Salzsäure löst, so wird Chlor frei, und man erhält eine grüne Lösung, die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung blau wird. Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine braune, amorphe und zerfliessliche Masse von obiger Zusammensetzung. Sie löst sich in Wasser mit blauer Farbe und in absolutem Alkohol oder starker Salzsäure mit brauner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Blau übergeht, woraus hervorgeht, dass das Chlorid zwei verschiedene Hydrate bildet. Erhitzt man es in einem Strome von Kohlendioxyd, so zerfällt es nach folgender Gleichung:

$$V_2O_2Cl_4 + 5H_2O = V_2O_4 + 4HCl + 3H_2O.$$

Das so erhaltene Tetroxyd ist amorph und durch die Gegenwart von etwas Pentoxyd grünlich gefärbt [1]).

Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$, scheidet sich als ein grünlichblaues, sandiges Pulver ab, wenn man das Tetroxyd in überschüssiger Schwefelsäure löst und die Lösung nach dem Eindampfen längere Zeit auf den Siedepunkt der Säure erhitzt [2]). Löst man das Tetroxyd in Schwefelsäure, dampft ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Weingeist, so bleibt ein himmelblaues Pulver zurück, das an feuchter Luft zerfliesst. Lässt man die Lösung an trockener Luft stehen, so scheiden sich hübsche, blaue, rhombische Prismen von $V_2O_2(SO_4)_2 + 4H_2O$ ab (Berzelius). Dampft man die schwefelsaure Lösung des Tetroxydes auf dem Wasserbade ein, trocknet den Rückstand auf einer porösen Platte und wäscht dann mit Aether, so bleibt ein blaues, krystallinisches Pulver des sauren Salzes, $V_2O_2SO_4(SO_4H)_2 + 5H_2O$, zurück (Crow); ein ähnliches Salz, $V_2O_2SO_4(SO_4H)_2 + 3H_2O$, erhält man durch Fällen der concentrirten Lösung irgend eines der Sulfate mit concentrirter Schwefelsäure. Ausserdem kennt man noch andere Hydrate und Doppelsalze der Divanadylsulfate, welche in den erwähnten Abhandlungen beschrieben sind.

Divanadylpyrovanadat, $V_2O_2(V_2O_7)$, bildet sich beim Schmelzen eines Gemisches von Vanadintetroxyd und Pentoxyd als dunkelblaues, krystallinisches Pulver oder stark glänzende Nadeln, welche von heissem, concentrirtem Ammoniak nur bei Luftzutritt langsam unter Bildung von Ammoniumvanadat angegriffen werden (Ditte).

---

[1]) Crow, Journ. Chem. Soc. 1876, 2, 453. — [2]) Gerland, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2109.

Die übrigen Divanadylsalze sind noch wenig untersucht; einige derselben sind von Berzelius und andere von Guyard [1]) dargestellt, aber nicht analysirt worden.

Hypovanadate.

(451) Kaliumdihypovanadat, $K_2V_4O_9 + 7H_2O$, erhält man auf Zusatz von überschüssigem Kali zu einer ziemlich concentrirten Lösung des Chlorides oder Sulfates; aus der braunen Lösung setzen sich, wenn man sie in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, glänzende, rothbraune Schuppen oder feine, büschelförmige Nadeln ab, welche leicht in Wasser, kaum in Kalilauge und nicht in Weingeist löslich sind; die braune Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird farblos.

Natriumdihypovanadat, $Na_2V_4O_9 + 7H_2O$, wird auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz erhalten und gleicht demselben sehr.

Ammoniumdihypovanadat, $(NH_4)_2V_4O_9 + 3H_2O$, erhält man durch Fällen eines Divanadylsalzes mit Ammoniak als dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser mit fast schwarzer Farbe löst.

Nur die Hypovanadate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die der anderen Metalle erhält man durch Doppelzersetzung als dunkle Niederschläge.

Silberhypovanadat, $Ag_2V_2O_5$, ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, das sich nach der folgenden Gleichung bildet:

$$K_2V_4O_9 + 4AgNO_3 + H_2O = 2Ag_2V_2O_5 + 2KNO_3 + 2HNO_3.$$

Eine analoge Zusammensetzung hat das Bleisalz, PbV_2O_5, das ein brauner, amorpher Niederschlag ist.

Vanadin und Chlor.

(452) Man kennt die folgenden Verbindungen [2]):

Chloride.

Vanadintetrachlorid	VCl_4,
Vanadinsesquichlorid	V_2Cl_6,
Vanadindichlorid	V_2Cl_4.

Oxychloride.

Vanadyltrichlorid	$VOCl_3$,
Vanadyldichlorid	$VOCl_2$,
Vanadylmonochlorid	$VOCl$,
Divanadylmonochlorid	$(VO)_2Cl$.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 25, 350. — [2]) Roscoe, Ann. Chem. Pharm., Supp. 7, 70.

Vanadintetrachlorid, VCl_4, entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlor auf das glühende Metall oder Vanadinmononitrid, sowie, wenn man Vanadyltrichlorid wiederholt in einem Chlorstrome über eine auf Rothgluth erhitzte, lange Schicht reiner Zuckerkohle leitet. Vanadintetrachlorid ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, die an der Luft raucht und bei 154° unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von etwas Sesquichlorid siedet. Diese Zersetzung findet auch allmälig bei gewöhnlicher Temperatur statt, namentlich, wenn die Verbindung dem Lichte ausgesetzt ist. Es hat bei 0° das specifische Gewicht 1,8585 und das seines Dampfes wurde zu 6,69 gefunden, während die Rechnung 6,675 verlangt. Es erstarrt noch nicht bei —18° und nimmt weder bei dieser Temperatur noch einer anderen mehr Chlor auf, sondern zerfällt, selbst in Chlor erhitzt, unter Bildung des Sesquichlorides; ein dem Pentoxyd entsprechendes Chlorid scheint folglich nicht existenzfähig zu sein. Von Wasser wird es mit blauer Farbe gelöst.

Vanadinsesquichlorid, V_2Cl_6. Die vorhergehende Verbindung zerfällt, wie erwähnt, leicht in diesen Körper und freies Chlor. Um das Sesquichlorid darzustellen, destillirt man das Tetrachlorid wiederholt und trocknet die Rückstände in einem Strome von Kohlendioxyd bei 160°. Einfacher erhält man es durch Einwirkung von Chlor auf Vanadintrisulfid[1]). Es bildet pfirsichrothe, glänzende Täfelchen, die dem Chromchlorid sehr ähnlich sehen; im Wasserstoffstrome erhitzt, verflüchtigt es sich nicht, an der Luft bildet sich etwas Vanadylchlorid und der Rückstand verglimmt zu Pentoxyd. Es zieht mit Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dunkelbraunen Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure grün wird. Sein specifisches Gewicht ist 3,00 bei 18°.

Vanadindichlorid, V_2Cl_4, erhält man, gewöhnlich neben dem Sesquichlorid, wenn man den Dampf des Tetrachlorides, mit Wasserstoff gemischt, langsam durch eine dunkelrothglühende Röhre leitet. Es bildet hell apfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln, ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser zu einer violetten Flüssigkeit. Sein specifisches Gewicht ist 3,23 bei 18°.

Vanadyltrichlorid oder Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$. Diese dem Phosphoroxychlorid analoge Verbindung entsteht durch directe Einwirkung von Chlor auf das Dioxyd und auch neben Pentoxyd, wenn man das Trioxyd in Chlor erhitzt. Am besten aber stellt man die Verbindung dar, indem man ein Gemisch von Pentoxyd und reiner Kohle im Chlorstrome erhitzt:

$$V_2O_5 + 3C + 3Cl_2 = 2VOCl_3 + 3CO.$$

---

[1]) Halberstadt, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1619.

Das Product, welches durch etwas Tetrachlorid roth gefärbt ist, wird, um es zu reinigen, über Natrium rectificirt. Zur Gewinnung desselben aus Vanadinit glüht man nach L. L'Hôte das mit Kienruss gemischte Pulver[1]) und bringt nach dem Erkalten die kohlige Masse in Glasröhren, welche mit Salzsäure theilweise angefüllt und im Oelbade auf etwa 300° allmälig erhitzt werden. Das bei dieser Temperatur übergehende Vanadylchlorid condensirt man in U-förmigen, mit Kältemischung abgekühlten Röhren. Es ist eine kanariengelbe, bewegliche Flüssigkeit, welche noch nicht bei —15° erstarrt, bei 126,7° siedet und bei 14° das specifische Gewicht 1,841 (nach L'Hôte 1,854) hat. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde zu 6,108 gefunden, während die Rechnung 6,003 verlangt. An feuchter Luft stösst es rothe Dämpfe aus; Wasser zerlegt es in Salzsäure und Vanadinsäure, welche sich auf Zusatz von mehr Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst.

Erhitzt man $VOCl_3$ mit Zink auf 400°, so bilden sich Dioxyd und Vanadyldichlorid, $VOCl_2$, welches in grasgrünen Tafeln sublimirt, die an der Luft zerfliessen. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man den Dampf des Vanadyltrichlorides mit Wasserstoff durch eine rothglühende Röhre leitet; nebenbei entsteht Vanadylmonochlorid, VOCl, als flockiges, braunes, in Wasser unlösliches Pulver, und Divanadylmonochlorid, V_2O_2Cl, welches ein krystallinisches, dem Musivgold ähnliches Pulver ist. Die Molecularformeln dieser Verbindungen sind nicht bekannt.

Vanadin und Brom.

(453) Vanadinsesquibromid, V_2Br_6, erhält man durch Ueberleiten von Bromdampf über glühendes Vanadinnitrid oder ein Gemisch von Trioxyd und Kohle als schwarzgraues, amorphes Sublimat, welches an feuchter Luft zerfliesst.

Vanadyltribromid, $VOBr_3$, ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 0° das specifische Gewicht 2,9673 hat und sich bildet, wenn man Brom über rothglühendes Trioxyd leitet. Beim Aufbewahren, oder schneller beim Erhitzen auf 180°, zerfällt es in Brom und Vanadyldibromid; es lässt sich aber unter vermindertem Druck destilliren und siedet bei einem Quecksilberdruck von 100 mm bei 130 bis 136°.

Vanadyldibromid, $VOBr_2$, ist ein braungelbes, zerfliessliches Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

Jodide des Vanadins sind nicht bekannt.

Vanadin und Fluor.

(454) Durch Eindampfen einer Lösung von Vanadinsesquioxyd in Fluorwasserstoffsäure entsteht Vanadinsesquifluorid, V_2F_6

[1]) Ann. Chim. Phys. 1891, S. 437.

+ $6H_2O$. Die erhaltene Krystallkruste kann in Fluorwasserstoffsäure gelöst und das Salz aus dieser Lösung umkrystallisirt werden. Von Baker sind einige Fluoxyvanadate beschrieben worden [1]).

Kaliumfluoxyvanadate. Vanadinpentoxyd löst sich leicht in einer Lösung von saurem Kaliumfluorid unter Erhitzung auf. Beim Erkalten scheiden sich gelbliche Kugeln ab, welche aus kleinen perlglänzenden, anscheinend hexagonalen Blättchen bestehen und die Zusammensetzung $6KF$, V_2O_5, $2VOF_3$ + $2H_3O$ haben. Ihre wässerige Lösung ist tief gelb und reagirt sauer; das trockene Salz riecht nicht nach Fluorwasserstoff und greift Glas nur langsam an.

Löst man es in warmer Flusssäure, so erhält man das Salz $3KHF_2$, $2VOF_3$ in fast farblosen, büschelförmigen Nadeln, welche im trockenen Zustande nach Flusssäure riechen und Glas rasch ätzen.

Ammoniumfluoxyvanadate. Löst man das Pentoxyd in saurem Ammoniumfluorid, so scheidet sich beim Stehen Nichts aus; setzt man dann aber mehr Ammoniumfluorid zu, so erhält man das Salz $6NH_4F$, V_2O_5, $2VOF_3$ + $2H_2O$ in hellgelben, perlglänzenden, dünnen hexagonalen Täfelchen. Löst man es in Wasser und setzt mehr saures Ammoniumfluorid zu, so entsteht ein schön gelber, aus mikroskopischen Pyramiden bestehender Niederschlag von $12NH_4F$, V_2O_5, $2VOF_3$, welcher sich durch Auflösen in Flusssäure in $3NH_4F_2$, $2VOF_3$ verwandelt, das dem entsprechenden Kaliumsalz gleicht.

Wenn man das Pentoxyd in Flusssäure löst und Schwefelwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit rein blau wird, und zur concentrirten Lösung Ammoniumfluorid setzt, so erhält man klare, blaue, monokline Säulen von Ammoniumfluoxyhypovanadat, $2NH_4F$, VOF_2 + H_2O.

Zinkfluoxyvanadat, Zn_2OF_2, $2VOF_3$ + $14H_2O$, bildet sich beim Auflösen des Pentoxydes und Zinkcarbonates in Flusssäure und krystallisirt in gelben, harten, monoklinen Säulen.

Vanadin und Schwefel.

(455) Vanadindisulfid, V_2S_2, entsteht, wenn man das Trisulfid längere Zeit im Wasserstoffstrome zur heftigen Rothgluth erhitzt, und bildet ein braunschwarzes Pulver oder bronceglänzende, schwarze Schuppen, welche von Salzsäure kaum, von verdünnter Salpetersäure langsam, aber von heisser concentrirter rasch gelöst werden. In den alkalischen Hydrosulfiden löst es sich langsam mit violettrother Farbe.

Vanadintrisulfid, V_2S_3, ist die einzige sauerstofffreie Vanadinverbindung, welche Berzelius darstellte. Er erhielt es durch Erhitzen des Trioxydes in einem Strome von Schwefelwasserstoff. Man

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1722.

erhält es in derselben Weise aus dem Pentoxyd, dem Oxychlorid und irgend einem der Chloride. Am besten aber stellt man es durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das glühende Pentoxyd dar. Es ist ein grauschwarzes Pulver, oder bildet graphitähnliche Schuppen und verhält sich gegen Reagentien dem Disulfid ähnlich.

Vanadinpentasulfid, V_2S_5, entsteht beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Schwefel auf 400° und ist ein schwarzes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd wieder in Schwefel und das Trisulfid zerfällt [1]).

Normales Ammoniumsulfovanadat, $(NH_4)_3VS_4$, bildet sich, wenn man Schwefelwasserstoffgas unter Abkühlen in eine gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak vom specif. Gew. 0,898 einleitet. Es entsteht zunächst ein brauner Niederschlag, welcher sich zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auflöst, aus welcher bei längerem Stehen das Salz sich ausscheidet. Ist das specifische Gewicht des Ammoniaks höher als 0,898, so bildet sich Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat, $(NH_4)_4V_2S_6O$, welches dunkelgrüne, gestreifte Krystalle liefert.

Vanadin und Stickstoff.

(456) Vanadinmononitrid, VN, erhält man durch Erhitzen des Pentoxydes oder Vanadylchlorides bis zur Weissgluth im Ammoniakstrome oder des Metalles in Stickstoff als bronzefarbiges Pulver. Glüht man Vanadinchlorid heftig in Ammoniak, so verwandelt es sich in bronzebraune Pseudomorphosen des Nitrids. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich, und mit Alkalien geglüht, zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak.

Vanadindinitrid, VN_2. Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Vanadyltrichlorid und Erhitzen des Productes, bis aller Salmiak verflüchtigt ist, als schwarzes Pulver.

Erkennung und Bestimmung des Vanadins.

(457) Nicht lösliche Vanadinverbindungen können durch Behandeln mit Säuren oder mit Alkalien in Lösung gebracht werden. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Zink schön blau.

Erhitzt man eine Vanadinverbindung in der Reductionsflamme mit Phosphorsalz, so erhält man eine grüne Perle. Die Lösungen werden durch Ammoniumsulfid dunkelbraunroth gefärbt und geben dann auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag des Sulfides. Schüttelt man eine angesäuerte Lösung eines Vanadates mit einer Lösung von Wasser-

[1]) Kay, Journ. Chem. Soc. 37, 728.

stoffdioxyd in Aether, so nimmt der letztere eine dunkelrothe Farbe an; durch diese Reaction lässt sich noch 1 Theil in 40 000 Theilen der Lösung entdecken[1]). Ferner charakteristisch ist das in Salmiaklösung unlösliche Ammoniummetavanadat, welche Verbindung man früher zur quantitativen Bestimmung des Vanadins benutzt hat, da sie beim Glühen reines Vanadinpentoxyd zurücklässt. Wie Roscoe[2]) gezeigt hat, ist diese Methode jedoch nicht sehr genau, und man erzielt bessere Resultate, wenn man die Lösung des Vanadates mit Bleiacetat fällt, wodurch man ein in Wasser und Essigsäure unlösliches Bleisalz erhält, das man mit kochendem Wasser wäscht und, bei 100° getrocknet, wägt; man nimmt dann einen aliquoten Theil davon, löst in Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure aus und wäscht den Niederschlag auf bekannte Weise aus. Durch Verdampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes erhält man reines Vanadinpentoxyd. Im Filtrate von Bleivanadat fällt man ebenfalls das Blei durch Schwefelsäure und bestimmt im Filtrate das Alkalimetall als Sulfat. Im Falle die Lösung eines Vanadates keine durch Schwefeldioxyd reducirbaren Metalle enthält, kann man das Vanadin leicht volumetrisch bestimmen, indem man sie mit dem Gase sättigt, kocht, um einen Ueberschuss zu entfernen und mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung das Tetroxyd wieder zu Pentoxyd oxydirt[3]).

Das Atomgewicht des Vanadins wurde von Roscoe[4]) auf zwei verschiedene Weisen ermittelt. Die erste bestand darin, das reine Pentoxyd im Wasserstoffstrome zu Trioxyd zu reduciren; eine Reihe von Versuchen ergab im Mittel die Zahl 51,24, während nach der zweiten Methode 17 Analysen des Vanadyltrichlorides zur Zahl 51,16 führten, woraus sich als Mittel das Atomgewicht 51,2 ergiebt.

Tantal.

Ta = 182.

(458) Die Geschichte dieses Metalles hängt innig mit der des Niobs zusammen, weshalb dieselbe gemeinsam behandelt wird. 1801 legte Hatchett[5]) der Royal Society in London Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusetts vor, in welchem er glaubte, ein neues Metall gefunden zu haben, welchem er den Namen Columbium gab. Im folgenden Jahre untersuchte Ekeberg[6]) in Schweden die Yttererde und entdeckte in einem Mineral, welches er später Yttrotantalit nannte, ein neues Metall, und fand dasselbe dann in einem anderen

[1]) Werther, Journ. prakt. Chem. 88, 195. — [2]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 101. — [3]) Ueber quant. Bestimmung der Vanadinsäure siehe: A. Rosenheim und C. Friedheim, Zeitschr. für anorgan. Chemie 1, 1313. — [4]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 6, 77. — [5]) Phil. Trans. 1802, S. 49. — [6]) Ann. Chim. 43, 276.

Mineral, dem er den Namen „Tantalit“ beilegte, weil er das Metall selbst *Tantalum* nannte, theils um dem Gebrauche zu folgen, der die mythologischen Benennungen billige, „theils um auf die Unfähigkeit desselben, mitten in einem Ueberfluss von Säure etwas davon an sich zu reissen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen“. 1809 suchte Wollaston[1]) zu zeigen, dass Columbium und Tantalum identisch seien, worauf Berzelius[2]) das Oxyd des letzteren, das er aus Tantalit darstellte und Tantalsäure nannte, näher untersuchte. Nachdem dann Wöhler[3]) 1839 gefunden hatte, dass das säurenbildende Oxyd, welches im Pyrochlor und in bayerischen Tantaliten enthalten ist, gewisse Eigenthümlichkeiten zeigt, bezeichnete H. Rose[4]) das aus dem Columbit von Bodenmais als Oxyd eines neuen Metalles, welches er Niobium nannte, und 1846 glaubte er in demselben Mineral ein drittes, neues Element, das Pelopium, aufgefunden zu haben; 1853 jedoch führten ihn seine weiteren Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Niobsäure und Pelopsäure verschiedene Oxyde des Niobs seien, und er bezeichnete von nun an die erstere als Niobsäure und die letztere als Unterniobsäure. Dieselben und ihre Verbindungen aber zeigten „ein Verhalten so eigenthümlich, dass wir im ganzen Gebiete der Chemie kein analoges kennen“[5]). Hermann fand dann 1856 und 1857, dass Niob und Tantal gewöhnlich zusammen vorkommen, und 1864 und 1865 zeigte Blomstrand[6]), dass Rose's Unterniobchlorid Sauerstoff enthält und ein Oxychlorid ist, während Marignac[7]) fast gleichzeitig fand, dass das Unterniobfluorid mit anderen Metallfluoriden Doppelsalze bildet, welche isomorph sind mit denen des Titanfluorides, TiF_4, und des Wolframoxyfluorides, WO_2F_2; da aber nun das Unterniobfluorid der Analyse zufolge 3 Atome Fluor enthält, so schloss er, dass es wohl ebenfalls ein Oxyfluorid von der Formel $NbOF_3$ sei, und es gelang ihm, den experimentellen Beweis für diese Ansicht zu führen. Zugleich zeigte er, dass die Tantalsäure, welcher man die dem Titandioxyd analoge Formel TaO_2 gegeben hatte, wie das höchste Nioboxyd ein Pentoxyd sein müsse, da sie sich in ihren verschiedenen Mineralien in isomorpher Mischung finden, und die beiden Metalle ausserdem isomorphe Doppelfluoride bilden. Deville und Troost[8]) bestätigten die Richtigkeit dieser Ansicht, indem sie die Volumgewichte der Dämpfe des Niobchlorides, Nioboxychlorides und Tantalchlorides bestimmten, und sie in Uebereinstimmung mit den Formeln $NbCl_5$, $NbOCl_3$ und $TaCl_5$ fanden. Die Untersuchungen von Blomstrand und Marignac ergaben ferner, dass das von v. Kobell in verschiedenen Columbiten aufgefundene, angeblich neue Metall Dianium identisch mit Niob ist, und Marignac wies ferner nach, dass das Ilmenium, welches Her-

[1]) Phil. Trans. 1809, 246. — [2]) Pogg. Ann. **4**, 6. — [3]) Ibid. **48**, 91. — [4]) Ibid. **63**, 307, 693; **69**, 118. — [5]) Ibid. **90**, 471. — [6]) Journ. prakt. Chem. **97**, 37. — [7]) Ann. Chim. Phys. [4] **8**, 5, 49. — [8]) Compt. rend. **60**, 1221.

mann in Samarskit entdeckt zu haben glaubte, ein Gemisch von Niob und Titan ist.

(459) Tantal und Niob finden sich, ausser in den schon erwähnten, noch in vielen anderen Mineralien; die folgenden Tabellen geben die Zusammensetzung einiger der wichtigsten:

Tantalit (Rammelsberg).

	Finnland.	Schweden.
Ta_2O_5	76,34	49,64
Nb_2O_5	7,54	29,27
SnO_2	0,70	2,49
FeO	13,90	13,77
MnO	1,42	2,88
	99,90	98,05

Columbit (Blomstrand).

	Grönland.	Massachusetts.	Bodenmais.
Ta_2O_5	—	28,55	22,79
Nb_2O_5	77,97	51,53	56,43
WO_3	0,13	0,76	1,07
SnO_2	0,73	0,34	0,58
FeO	17,33	13,54	15,82
MnO	3,28	4,55	2,39
ZrO_2	0,13	0,34	0,28
MgO	0,23	0,42	0,40
PbO	0,12	H_2O 0,16	0,35
	99,92	100,19	100,11

Pyrochlor (Rammelsberg).

	Sibirien.	Kaiserstuhl.
Nb_2O_5	53,19	47,13
TiO_2	10,47	13,52
ThO_2	7,56	—
Ca_2O_3	7,00	7,30
CaO	14,21	15,94
MgO	0,22	0,19
FeO	1,84	10,03
Na	3,71	3,12
F	3,06	2,90
	101,26	100,13

	Yttrotantalit. Ytterby.	Fergusonit. Grönland.	Euxenit. Arendal.
Ta_2O_5	10,05	6,40	—
Nb_2O_5	42,12	45,13	35,83
WO_3	0,22	0,15	—
SnO_2	0,24	0,48	24,33
Y_2O_3	27,69	25,25	17,23
Er_2O_3	12,44	9,96	9,39
Ce_2O_3	1,90	2,05	2,34
CaO	3,21	0,61	—
FeO	0,63	0,74	3,61
UO_2	1,26	2,62	8,86
Glühverlust	—	5,71	—
	99,76	99,10	101,59

Die drei letzteren wurden ebenfalls von Rammelsberg analysirt. Ausser in diesen Mineralien kommt Tantal in kleinen Mengen manchmal in Zinnstein, Wolframit, Uranpecherz und anderen Mineralien vor.

(460) Zur Darstellung reiner Tantalverbindungen nimmt man Tantalit oder ein anderes tantalreiches Mineral, zerreibt es fein und schmilzt es mit der dreifachen Menge von saurem Kaliumsulfat, kocht die Schmelze wiederholt mit Wasser aus, digerirt den Rückstand mit Schwefelammonium, um Zinn und Wolfram zu entfernen, wobei zugleich noch vorhandenes Eisenoxyd in das Sulfid verwandelt wird, wäscht und kocht mit concentrirter Salzsäure, wobei Tantalhydroxyd zurückbleibt, das man mit kochendem Wasser wäscht und glüht. Das so erhaltene Oxyd enthält gewöhnlich Kieselerde und Nioboxyd. Erstere entfernt man durch Auflösen in Flusssäure und Abdampfen mit Schwefelsäure, und letzteres, indem man zu der kochenden flusssauren Lösung auf je vier Theile des Oxydes einen Theil saures Kaliumfluorid setzt und so weit concentrirt, dass 1 g des Oxydes in 7 ccm der Lösung enthalten ist. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln von Kaliumfluotantalat aus, welche man mit Wasser wäscht, bis das Waschwasser, auch nach zweistündigem Stehen mit Galläpfeltinctur nicht mehr orangeroth, sondern rein schwefelgelb gefällt wird. Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser erhält man beim Eindampfen noch mehr von dem Salze, dem sich zuletzt Blätter des Niobsalzes beimischen.

Das reine Kaliumsalz wird mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure allmälig bis auf 400° erhitzt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei eine körnig-krystallinische Verbindung von Tantaloxyd und Schwefelsäure zurückbleibt, welche man durch Glühen zersetzt, wobei man zweckmässig Ammoniumcarbonat zusetzt.

Reines Tantal scheint noch nicht dargestellt worden zu sein; am reinsten war wohl das, welches Berzelius durch Glühen des Kaliumfluotantalats mit Kalium erhielt. Es ist ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahl eisengrauen Metallglanz annimmt und, an der Luft erhitzt, schon unter Glühhitze zu Oxyd verbrennt. Es löst sich in Flusssäure unter Wasserstoffentwickelung, aber in keiner anderen Säure, selbst nicht in Königswasser. In Chlor gelinde erhitzt, verbrennt es lebhaft und ebenso, wenn es in Schwefeldampf geglüht wird.

Tantal und Sauerstoff.

(461) Tantaltetroxyd, Ta_2O_4, entsteht, wenn man das Pentoxyd in die Spur eines Kohlentiegels presst, welche nur die Weite eines Federkiels hat, und im heftigsten Gebläsefeuer erhitzt. Es ist eine poröse, dunkelgraue Masse, die Glas ritzt und, mit dem Wetzstein geschliffen, stahlgrau wird. Sie giebt ein dunkelbraunes, nicht metallisch glänzendes Pulver, wird von keiner Säure, selbst nicht von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure angegriffen, verbrennt aber beim Glühen zu Pentoxyd.

Tantalpentoxyd, Ta_2O_5. Die Darstellung dieser Verbindung ist schon beschrieben. Sie ist ein weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver, das beim starken Glühen krystallinisch wird und durch starkes Glühen mit Bortrioxyd oder Schmelzen mit Phosphorsalz im Porcellanofen sich in rhombische Prismen verwandelt. Die durch schwaches Glühen erhaltene Verbindung hat das specifische Gewicht 7,35, das nach dem Erhitzen zur Weissgluth auf 8,01 steigt. Es löst sich in keiner Säure und verflüchtigt sich, mit Ammoniumfluorid gemengt, vollständig beim Glühen.

Tantalhydroxyd oder Tantalsäure, $HTaO_3$, wird beim raschen Vermischen des Chlorides mit Wasser als glasige Masse erhalten. Setzt man aber das Chlorid feuchter Luft aus, bis es zersetzt ist, und wäscht dann mit ammoniakhaltigem Wasser, so erhält man Tantalsäure als krystallinisches Pulver, das, bei 100^0 getrocknet, obige Zusammensetzung hat und sich bei schwacher Rothgluth unter lebhafter Lichtentwickelung in das Pentoxyd verwandelt; das durch Glühen mit saurem Kaliumsulfat u. s. w. erhaltene Hydroxyd zeigt diese Erscheinung nicht. Tantalsäure löst sich in zweifach saurem Kaliumoxalat, in Flusssäure und, im Entstehungszustande, auch in anderen Säuren.

Tantalate.

(462) Die normalen Tantalate, wozu auch die in der Natur vorkommenden gehören, sind alle unlöslich in Wasser; ausserdem kennt man noch andere, die sich hauptsächlich von der nicht bekannten Hexa-

tantalsäure, $H_8Ta_6O_{19}$, ableiten; von diesen sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich.

Kaliumhexatantalat, $K_8Ta_6O_{19} + 16H_2O$, entsteht durch Auflösen der Säure in Kalilauge und wenn man das Pentoxyd mit dem doppelten Gewicht Aetzkali zusammenschmilzt, die Schmelze in Wasser löst und im Vacuum verdunsten lässt. Es bildet klare, glänzende, monokline Krystalle, welche sich in mässig warmem Wasser ohne Zersetzung lösen. Beim Kochen oder Verdunsten an der Luft bilden sich tantalreichere Salze. Glüht man es wiederholt mit Salmiak und wäscht mit Wasser aus, so bleibt ein Rückstand von $K_3Ta_7O_{17}$, während, wenn man es längere Zeit allein glüht und dann mit Wasser behandelt, das normale Salz, $KTaO_3$, erhalten wird.

Natriumhexatantalat, $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$, wird ähnlich wie das Kaliumsalz erhalten, wobei, wenn man bis zu starker Rothgluth erhitzt, eine lebhafte Lichterscheinung eintritt. Die Schmelze wird mit etwas Wasser behandelt, um das überschüssige Natron auszuziehen, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und entweder für sich erkalten gelassen oder, da es in Natronlauge unlöslich ist, schichtet man die beiden Lösungen über einander, wobei es allmälig in kleinen hexagonalen Tafeln krystallisirt, welche sich bei 13,5° in 493 Theilen und bei 100° in 162 Theilen Wasser lösen. Kochendes Wasser zersetzt es nicht; versetzt man die wässerige Lösung mit Weingeist, so entsteht ein Niederschlag von $NaTaO_3 + H_2O$, der beim Glühen wasserfrei wird; das wasserfreie Salz entsteht auch beim Glühen des Hexatantalats.

Ammoniumtantalat, $(NH_4)_2Ta_6O_{16} + 5H_2O$, wird durch Zusatz von Salmiak zu einer Lösung des Natriumsalzes als ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag erhalten, welcher nach dem völligen Auswaschen etwas in Wasser löslich ist. Dieses Salz ist vielleicht ein saures Hexatantalat, $(NH_4)_2H_6Ta_6O_{19} + H_2O$.

Durch starkes Erhitzen von Tantalpentoxyd mit den Chloriden des Calciums, Magnesiums und anderer Metalle hat Joly [1]) krystallisirte Tantalate derselben dargestellt.

Tantal und die Elemente der Chlorgruppe.

(463) Tantalpentachlorid, $TaCl_5$, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Pentoxyd und Kohle in einem Chlorstrome in hellgelben Nadeln und Prismen, die bei 211° schmelzen und bei 242° sieden, aber schon bei 144° anfangen sich zu verflüchtigen und sich leicht in einem Strome von Kohlendioxyd oder Chlor sublimiren lassen. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde von Deville und

[1]) Compt. rend. 81, 266 und 1266.

Troost zu 12,8 gefunden, während das berechnete 12,42 ist. An der Luft raucht es und verwandelt sich in Tantalsäure.

Tantalpentabromid, $TaBr_5$, wird in analoger Weise wie das Chlorid erhalten und ist demselben in allen Stücken äusserst ähnlich.

Verbindungen von Tantal und Jod sind nicht bekannt.

Tantalpentafluorid, TaF_5, ist nur in Auflösung bekannt; verdampft man dieselbe, selbst bei gelinder Wärme, so verflüchtigt sich viel Tantal als Fluorid, und Tantalsäure bleibt zurück. Tantalfluorid bildet Doppelsalze mit anderen Fluoriden.

Kaliumfluotantalat, K_2TaF_7. Die Darstellung dieses Salzes wurde schon früher angegeben; es bildet kleine rhombische Nadeln, welche leicht schmelzen und sich in Platingefässen selbst nicht bei Weissgluth zersetzen. Es ist leicht in heissem, spärlich in kaltem Wasser löslich; beim längeren Kochen tritt Zersetzung ein, und es scheidet sich ein weisses Pulver von Oxyfluorid, $K_4Ta_4O_5F_{14} = 4KF + 2TaF_5 + Ta_2O_5$, ab. Durch diese Reaction lässt sich die kleinste Menge von Tantal im Kaliumnioboxyfluorid erkennen (Marignac).

Natriumfluotantalat, $Na_2TaF_7 + H_2O$, erhält man ähnlich wie das Kaliumsalz oder durch Auflösen von Natriumhexatantalat in Flusssäure; beim Abdampfen scheiden sich erst undeutliche Körner von Na_2TaF_8 ab und dann kleine, achtseitige, rhombische Tafeln, welche ihr Wasser schon unter 100° abgeben.

Ammoniumfluotantalat, $(NH_4)_2TaF_7$, entsteht, wenn man Ammoniak zu einer flusssauren Lösung von Tantalsäure setzt, bis sich eben ein Niederschlag zeigt und eindampft. Es krystallisirt in dünnen, tetragonalen Blättchen oder Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind. Löst man Tantalsäure in einer Lösung von saurem Ammoniumfluorid, so erhält man beim Verdampfen reguläre Octaëder von $3NH_4F + TaOF_3$.

Tantal und Schwefel.

(464) Tantaltetrasulfid, Ta_2S_4, erhält man durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserstoff auf weissglühendes Tantalpentoxyd als graue, feinkörnige, zarte Masse, welche sich zu graphitähnlichen Stücken zusammenpressen lässt und beim Reiben Messingglanz annimmt. Es bildet sich auch, wenn man das Chlorid im Schwefelwasserstoffstrome glüht, und wird auf diese Weise zuweilen in dem Schwefelkies ähnlichen Krusten erhalten; von Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen, und Salpetersäure oder Königswasser oxydiren es nur langsam.

Tantal und Stickstoff.

(465) Erhitzt man das Chlorid in Ammoniakgas nicht über die Verflüchtigungstemperatur des gebildeten Salmiaks, so erhält man eine amorphe, gelbrothe Masse von Ta_3N_5; steigert man dann die Temperatur zur Rothgluth, so entsteht schwarzes Tantalnitrid, TaN, das beim Reiben Metallglanz annimmt. H. Rose, welcher diese Verbindung entdeckte, hielt sie zuerst für das Metall.

Erkennung und Bestimmung des Tantals.

(466) Um Tantal in einem Mineral nachzuweisen, muss man aus demselben reine Tantalsäure darstellen und die Säure in ein lösliches Tantalat verwandeln; setzt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu und säuert dann an, so entsteht ein charakteristischer gelber Niederschlag. Unter denselben Umständen erzeugt Galläpfeltinctur ebenfalls einen hellgelben Niederschlag. Tantalverbindungen färben weder Phosphorsalz noch Borax.

Quantitativ bestimmt man das Tantal entweder als Pentoxyd oder Kaliumfluotantalat. Näheres darüber findet man unter Niob angegeben.

Das Atomgewicht des Tantals wurde von Marignac [1]) durch Analysen des Kalium- und Ammoniumfluotantalats ermittelt.

Niob.

Nb = 94.

(467) Die Geschichte dieses Elementes ist unter Tantal schon gegeben worden. Das Metall wurde von Blomstrand [2]) durch Reduction des Chlorides mit Wasserstoff als spiegelnder, metallgrauer Ueberzug erhalten; er stellte indessen nicht fest, ob das Product reines Metall oder eine Wasserstoffverbindung war. Roscoe [3]) erhielt es dann auf dieselbe Weise, indem er den mit Wasserstoff gemischten Dampf des reinen Chlorides wiederholt durch eine glühende Glasröhre leitete und die stahlgraue , glänzende Kruste dann in einer Porcellanröhre, durch welche reiner Wasserstoff geleitet wurde, heftig erhitzte. Dasselbe enthielt nur 0,27 Proc. Wasserstoff und etwas Chlorid und Oxyd, welches letztere in Folge Diffusion von Luft sich gebildet hatte. Es hat bei 15,5° das specifische Gewicht 7,06, verbrennt beim Glühen an der Luft und beim gelinden Erwärmen in Chlor; wird von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser kaum angegriffen, löst sich aber leicht in concentrirter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit.

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 9, 251. — [2]) Journ. prakt. Chem. 97, 37. — [3]) Mem. Lit. Phil. Soc. Manch. [3] 6, 186.

Niob und Sauerstoff.

(468) Niobdioxyd, Nb_2O_2, erhält man durch Erhitzen von trocknem Kaliumnioboxyfluorid mit Natrium unter einer Decke von Kaliumchlorid über dem Gasgebläse, Auskochen der Schmelze mit Wasser und Waschen des Rückstandes mit verdünntem Weingeist als schwarzes Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft unter lebhafter Feuererscheinung oxydirt, beim gelinden Erwärmen in Chlorgas zu Oxychlorid verbrennt und sich in noch feuchtem Zustande in Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff löst. Leitet man den Dampf von Nioboxychlorid über Magnesiumdraht, so erhält man dieselbe Verbindung in anscheinend regulären Krystallen.

Niobtetroxyd, Nb_2O_4, erhält man durch sehr heftiges Erhitzen des Pentoxydes in Wasserstoff als schweres, schwarzes Pulver, das einen bläulichen Schimmer zeigt, von Säuren nicht angegriffen wird und bei dunkler Rothgluth an der Luft verbrennt.

Niobpentoxyd, Nb_2O_5. Diese Verbindung wird ähnlich wie Tantalpentoxyd erhalten; zu ihrer Darstellung wendet man am besten grönländischen Columbit an, den man in Kaliumfluoniobat überführt, dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt und dann wie das entsprechende Tantalsalz behandelt.

Es ist ein amorphes, weisses, unschmelzbares Pulver vom specifischen Gewichte 4,53, welches durch heftiges Glühen krystallinisch wird und sich beim Schmelzen mit Bortrioxyd oder Borax in prismatische Krystalle verwandelt.

Niobhydroxyd oder Niobsäure, $HNbO_3$, entsteht durch Zersetzung des Oxychlorides oder Pentachlorides an feuchter Luft oder durch Wasser. Es ist ein weisses Pulver, das, bei 100° getrocknet, wechselnde Mengen von Wasser zurückhält und ein der Tantalsäure ganz analoges Verhalten zeigt. Kocht man es mit Salzsäure, so löst sich nur wenig, aber der Rückstand wird dadurch in reinem Wasser löslich; setzt man Zink hinzu, so färbt sich die Lösung blau, und es scheidet sich ein blauer, wasserhaltiger Niederschlag, wahrscheinlich von Nb_2O_4 ab. Die durch Behandlung der Niobsäure mit Chlorwasserstoff erhaltene Lösung dagegen färbt sich mit Zink braun und dann scheidet sich ein braunes Oxyd aus, das die Formel $Nb_2O_5 = Nb_2O_2 + 2Nb_2O_4$ hat. Niobsäure ist leicht in Aetzalkalien löslich und löst sich auch in deren Carbonaten.

Niobate.

(469) Kaliumhexaniobat, $K_8Nb_6O_{19} + 16H_2O$, erhält man durch Schmelzen des Pentoxydes mit dem zweifachen Gewichte Pottasche, Lösen in Wasser und Verdunsten im Vacuum in grossen, glänzenden monoklinen Krystallen, welche an der Luft verwittern. Setzt

man Aetzkali zu seiner Lösung und lässt langsam verdampfen, so bilden sich schöne rhombische Pyramiden von $K_6Nb_4O_{13} + 13H_2O$, welche sehr schnell verwittern [1]).

Schmilzt man gleiche Molekeln Niobpentoxyd und Kaliumcarbonat zusammen, so erhält man eine deutlich krystallinische Masse, welche, mit Wasser behandelt, das Salz $2K_2Nb_4O_{11} + 11H_2O$ zurücklässt; nimmt man einen grossen Ueberschuss von Kaliumcarbonat, so erhält man die Verbindung $K_4Nb_2O_7 + 11H_2O$ [2]).

Die von Rose beschriebenen krystallisirten Natriumniobate waren aus Gemengen von Nioboxyd und Tantaloxyd dargestellt; nach Marignac krystallisiren sie nur undeutlich und sind augenscheinlich Gemenge.

Niobate der Metalle anderer Gruppen hat Joly, auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Tantalate, dargestellt.

Niob und die Elemente der Chlorgruppe.

(470) Niobtrichlorid, $NbCl_3$, erhält man, wenn das Pentachlorid langsam durch eine rothglühende Glasröhre geleitet wird, als krystallinische Kruste, die wie Jod aussieht, oder in langen Nadeln, welche Dichroïsmus zeigen. Es ist nicht flüchtig oder zerfliesslich, wird nicht von Wasser oder Ammoniak zersetzt, aber leicht von Salpetersäure oxydirt. An der Luft erhitzt, stösst es dicke Dämpfe aus und erhitzt man es in einem Kohlendioxydstrome, so bilden sich Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, und Kohlenoxyd, eine Reaction, welche kein anderes Metallchlorid zeigt (Roscoe).

Niobpentachlorid, $NbCl_5$, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Pentoxyd und überschüssiger Zuckerkohle im vollständig luftfreien Chlorstrome in gelben Nadeln, die bei 194° schmelzen, bei 240,5° sieden, aber schon bei 125° sublimiren. Der gelbe Dampf hat das specifische Gewicht 9,6 (Deville und Troost), während die Formel 9,38 verlangt. In Salzsäure löst es sich zu einer Flüssigkeit, die beim Stehen gerinnt und beim Verdünnen mit Wasser oder Kochen fast alle Niobsäure fallen lässt. Bringt man Zink in die Lösung, so färbt diese sich blau.

Nioboxychlorid oder Niobyltrichlorid, $NbOCl_3$, entsteht durch directe Vereinigung des Dioxydes mit Chlor, sowie, wenn man ein Gemisch des Pentoxydes mit nicht zu viel Kohle im Chlorstrome glüht. Es bildet sich auch, wenn man den Dampf des Pentachlorides mit Hülfe von Kohlendioxyd wiederholt über glühendes Pentoxyd leitet. Es ist eine farblose, strahlig-krystallinische Masse, welche sich gegen 400°, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigt und einen farblosen Dampf giebt, welcher nach Deville und Troost das specifische Gewicht 7,88

[1]) Marignac, Ann. Chim. Phys. [4] 8, 20. — [2]) Santesson, Bull. Soc. chim. [2] 24, 53.

hat, während die Theorie 7,48 fordert. Beim Glühen in Kohlendioxyd und noch leichter in Wasserstoff zerfällt es in Pentoxyd und Pentachlorid. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von krystallinischer Niobsäure, während es, mit Wasser zusammengebracht, stark zischt, und sich amorphe Niobsäure bildet.

Niobpentabromid, $NbBr_5$, wird ähnlich wie das Chlorid als purpurrothe Masse erhalten, welche sich beim Erhitzen gelb färbt und verflüchtigt.

Nioboxybromid, $NbOBr_3$, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Pentoxyd mit der doppelten Menge Kohle im Bromdampf als gelbliche, voluminöse Masse, die ohne zu schmelzen sublimirt und sich bei der Sublimation in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd in das Pentoxyd verwandelt.

Niobpentafluorid, NbF_5, ist wie das Tantalfluorid nur in Lösung bekannt und verhält sich demselben ähnlich.

Nioboxyfluorid, $NbOF_3$, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Pentoxyd und Flussspath in einem Salzsäurestrome in kleinen, dem Zirkonfluorid sehr ähnlichen Krystallen.

Es bildet mit anderen Fluoriden Doppelsalze, von denen die des Kaliums und Ammoniums von Marignac untersucht worden sind; derselbe hat die folgenden dargestellt:

$(KF)_2NbOF_3 + H_2O$	$(NH_4F)_2NbOF$
$(KF)_3NbOF_3$	$(NH_4F)_3NbOF$
$(KF)_5(NbOF_3)_3 + H_2O$	$(NH_4F)_5(NbOF_3)_3 + H_2O$
$(KF)_4(NbOF_3)_3 + 2H_2O$	$NH_4F, NbOF_3$
$HF(KF)_3NbOF_3$	$(NH_4F)_3NbOF_3, NbF_5$.

Dieselben sind alle krystallisirbar und entstehen, wenn man Niobsäure in mehr oder weniger Flusssäure löst und die anderen Fluoride in verschiedenen Verhältnissen zusetzt.

Die ersten Salze der beiden Reihen, welche Marignac normale nennt, sind die, welche sich am leichtesten bilden. Das normale Kaliumsalz entsteht deshalb stets, wenn man die anderen umkrystallisirt; es bildet dünne, monokline Täfelchen und ist isomorph mit Kaliumwolframoxyfluorid und Kaliumtitanfluorid. Durch Auflösen in heisser Flusssäure geht es in Kaliumfluoniobat, K_2NbF_7, über, welches in sehr glänzenden, rhombischen Nadeln krystallisirt.

Das normale Ammoniumsalz bildet rhombische Tafeln und ist isomorph mit Ammoniumwolframoxyfluorid.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fluoride und Oxyfluoride [1]), z. B. durch Lösen von K_2NbOFl_6 in Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen, entsteht das fluoxyperniobsaure Kalium, $NbO_2Fl_3 . 2KFe + H_2O$.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 21.

Niob und Schwefel.

(471) Nioboxysulfid, Nb_2OS_3, entsteht, wenn man bei Weissgluth Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst Kohlendioxyd über das Pentoxyd leitet, als schwarzes, stellenweis bronzefarbiges, krystallinisches Pulver. Dieselbe Verbindung entsteht auch leicht beim Erhitzen des Oxychlorides in Schwefelwasserstoff, wobei sie als schwarze, leichte, wollige Masse erhalten wird. Das Pulver nimmt beim Reiben im Achatmörser Stahlglanz an und verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Pentoxyd.

Niob und Stickstoff.

(472) Wenn man Niobpentoxyd in Ammoniak auf Weissgluth erhitzt, so verliert es die Hälfte seines Sauerstoffes und es bildet sich ein schwarzes, stickstoffhaltiges Pulver. Behandelt man Nioboxychlorid mit trockenem Ammoniak, so erwärmt es sich und wird gelb; erhitzt man nun, so entweicht Salmiak, und ein schwarzes Pulver bleibt zurück, welches, mit Aetzkali geschmolzen, viel Ammoniak entwickelt, sich beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen oxydirt und weder durch kochende Salpetersäure, noch durch Königswasser angegriffen wird, sich aber leicht in einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure löst.

Erkennung und Bestimmung des Niobs.

(473) Die Lösung eines Niobates giebt, mit Kaliumferrocyanid versetzt und dann mit Salzsäure angesäuert, einen tiefbraunen Niederschlag. Unter denselben Umständen erzeugt Galläpfeltinctur oder Gerbsäure einen orangerothen Niederschlag. Setzt man Zink zu der angesäuerten Lösung, so färbt sie sich erst blau und dann braun. Phosphorsalz oder Borax lösen das Pentoxyd leicht zu einer Perle, welche in der Reductionsflamme violett, blau oder braun wird und sich auf Zusatz von Eisenoxyd roth färbt.

Die quantitative Bestimmung und Trennung des Niobs ergiebt sich aus folgender, zuerst von H. Rose angewendeten Methode, welche Rammelsberg zur Analyse der Tantalite und der Columbite benutzte.

Das durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat und Auskochen mit Wasser erhaltene Gemenge der Oxyde wird mit Schwefel und Soda geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, wobei Zinnsulfid und Wolframsulfid in Lösung gehen. Die rückständigen Oxyde des Tantals und Niobs werden dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um Eisen zu entfernen, und wieder mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen. Durch Kochen mit Wasser scheidet man dann die Oxyde wieder ab, während etwa noch vorhandenes Eisen, Mangan, Zink, Kupfer oder Zinn in die Lösung übergehen.

Um Tantal von Niob zu trennen, werden die so gereinigten Oxyde mit Kaliumfluorid geschmolzen, die Masse mit viel Wasser digerirt und

unter Zusatz von etwas Flusssäure gekocht. Beim Erkalten krystallisirt bei tantalreichen Verbindungen schon ein grosser Theil des Fluotantalates aus; man filtrirt, dampft auf zwei Drittel ein und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen und erhält so den Rest des Salzes. Selten ist ein drittes Eindampfen des Filtrates erforderlich. Das Kaliumfluotantalat kann dann gewogen werden; da es aber manchmal noch Eisen enthält, so verwandelt man es durch Erhitzen mit Schwefelsäure u. s. w. in das Pentoxyd.

Die niobhaltige Flüssigkeit wird ebenfalls mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand geglüht, mit Wasser ausgewaschen und wieder geglüht, wobei Niobpentoxyd zurückbleibt, das noch titanhaltig sein kann. Um das Titan zu bestimmen, löst man eine andere Menge des Fluordoppelsalzes in Salzsäure und erwärmt mit Zink, um die Titanverbindung zu reduciren, und bestimmt ihre Menge dann volumetrisch mit Kaliumpermanganat.

Das Atomgewicht des Niobs wurde von Marignac durch zahlreiche Analysen des normalen Kaliumnioboxyfluorides zu 94 festgestellt.

Gruppe des Kohlenstoffes.

(474) Hierher gehören Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Titan, Zirkon, Thorium und Cer. Während Kohlenstoff und Silicium zu den Metalloiden gehören, tritt bei Germanium, Zinn und Blei der metallische Charakter deutlich hervor. Mit Kohlenstoff und Silicium stimmen dieselben darin überein, dass sie Sauerstoffverbindungen von der Zusammensetzung RO_2 und $R(OH)_4$ bilden, welche indess, im Gegensatz zu den ersteren, ausgesprochenen basischen Charakter besitzen. Ausser diesen Verbindungen sind noch niedrigere Oxydationsstufen (SnO, GeO, Pb_2O) bekannt, welche ebenfalls basischen Charakter zeigen. Titan, Zirkon und Cer ähneln dem Zinn, die Hydroxyde derselben von der Zusammensetzung $RO(OH)_2$ und $R(OH)_4$ besitzen indess stärkere basische Eigenschaften als das genannte Metall; die Basicität der einzelnen Verbindungen nimmt mit der Grösse des Atomgewichtes zu. Titan, Zirkon, Thorium und Cer schliessen sich an die Kohlenstoffgruppe in ähnlicher Weise an, wie Vanadin, Niob, Tantal an die Phosphorgruppe, was aus folgender Aufstellung hervorgeht:

Phosphor	30,96	Vanadin	51,2	Kohlenstoff	11,97	Titan ...	48
Arsen ...	74,9	Niob....	93,7	Silicium...	28,3	Zirkon ..	90,4
Antimon	119,6	Tantal..	182	Germanium	72,3	Cer.....	140
Wismuth	208,4			Zinn	118,8	Thorium	231,5

Von den genannten Elementen sollen in diesem Bande nur Kohlenstoff und Silicium, Titan, Zirkon und Thorium besprochen werden.

Kohlenstoff.

C = 11,97.

(475) Der Kohlenstoff kommt im freien Zustande in der Natur in zwei Modificationen vor, als Diamant und als Graphit; er bildet ferner einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Körper; wenn ein organisches Gebilde bei Luftabschluss geglüht wird, so bleibt ein Theil des Kohlenstoffes in der Form von amorpher Kohle zurück.

Die Kohle zog schon früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich, weil sie sich als ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper erwies, und die Phlogistiker schenkten ihr besondere Aufmerksamkeit, da sie glaubten, dass sie mehr Phlogiston, als irgend ein anderer Körper enthalte.

Der Graphit war ebenfalls den Alten schon bekannt, wurde aber bis zu Scheele's Zeit mit dem ihm so ähnlichen Molybdänglanz, MoS_2, zusammengestellt, und diese metallisch aussehenden und abfärbenden Körper wurden Plumbago oder Molybdaena genannt. Der Graphit wird von Conrad Gessner in seinem Werke „de rerum fossilium figuris" (1565) zuerst bestimmt erwähnt, worin ein Bleistift abgebildet und dazu bemerkt ist: „Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglium [1]) vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti". Während langer Zeit glaubte man, der Graphit sei bleihaltig, worauf sein Name Plumbago oder Reissblei deuten. Der letztere Ausdruck scheint aus dem Italienischen „grafio piombino" entstanden zu sein, welche Benennung, ebenso wie der Ausdruck Graphit (γράφω, schreiben), auf den Gebrauch des Minerals hinweist.

Scheele zeigt 1779, dass das Schwefelmolybdän eine vom Graphit vollständig verschiedene Substanz ist und der letztere, da er, mit Salpetersäure erhitzt, sich in Kohlensäure verwandelt, eine Art mineralischer Kohle sei.

(476) Der Diamant wurde seines Glanzes und seiner Härte wegen schon früh als der kostbarste Edelstein geschätzt; Manilius, der ihn zuerst in seiner Astronomie bestimmt erwähnt, sagt: „Adamas, punctum lapides, pretiosior auro". Obgleich er als eines der unvergänglichsten Dinge betrachtet wurde, glaubte man doch bis 1777, dass er nur eine reinere Art von Bergkrystall sei; aber Bergman zeigte dann durch Löthrohrversuche, dass keine Kieselerde darin enthalten ist, und nahm darin eine besondere Erde, terra nobilis, an; aber als bald darauf die Verbrennlichkeit des Diamanten bekannt wurde, stellte er ihn zu den Erdharzen.

Diese Verbrennlichkeit war schon viel früher festgestellt worden, ohne dass sie die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hätte.

---

[1]) *Stimmi Anglium*, englisches Antimon.

Kunkel sagt zwar, dass sein Vater auf Veranlassung des Herzogs Friedrich von Holstein, Diamanten in seinem Goldofen beinahe 30 Wochen erhitzt habe, ohne dass sie sich verändert hätten. Newton vermuthete aber schon aus dem grossen Lichtbrechungsvermögen des Diamanten, dass er ein brennender Körper sei [1]), und dies wurde 1694 und 1695 durch die Versuche bewiesen, welche Averami und Targioni auf Veranlassung des Grossherzogs Cosmus III. von Toscana anstellten. Sie fanden, dass der Diamant in dem Focus eines kräftigen Brennglases vollständig verschwindet.

Kaiser Franz I., welcher von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen von Diamanten erhalten haben soll, liess 1751 für 6000 Gulden Diamanten und Rubine 24 Stunden lang einem heftigen Feuer aussetzen, wobei die Rubine unverändert blieben, die Diamanten aber vollständig verschwanden.

Die Verflüchtigung des Diamanten durch Feuer wurde von nun an von verschiedenen Chemikern näher untersucht; so von Darcet, welcher 1766 fand, dass der Diamant sich verflüchtigt, wenn man ihn in einem Porcellanofen, selbst in verschlossenen Tiegeln, erhitzt; aber als er auf Veranlassung der Pariser Academie seine Versuche wiederholte, beobachtete er, dass in luftdicht verschlossenen Gefässen keine Verflüchtigung stattfindet.

Macquer beobachtete zuerst 1771, dass der Diamant bei seiner Verflüchtigung von einer Flamme umgeben ist, und später fand er in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, dass dabei eine wirkliche Verbrennung stattfindet. Im Jahre 1773 stellte Lavoisier im Vereine mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, den Diamant in einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke vermittelst eines Brennglases zu verbrennen und fand, dass dabei Kohlensäure entsteht [2]).

Kohle und Diamant wurden nun zusammengestellt und ihre Identität bald von anderen Chemikern bestätigt. Smithson Tennant zeigte 1796, dass gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleich viel Kohlensäure geben, und Mackenzie fand 1800, dass Graphit eben soviel Kohlensäure giebt, wie dasselbe Gewicht Kohle und Diamant. Zu demselben Resultate gelangten Allen und Pepys 1807 und Davy 1814 [3]), welcher in Florenz dasselbe Brennglas benutzte, welches 1694 unter Cosmus III. angewandt wurde; derselbe stellte zugleich fest, dass dabei keine Spur von Wasser gebildet wird und folglich der Diamant keinen Wasserstoff enthält, wie Einige annahmen.

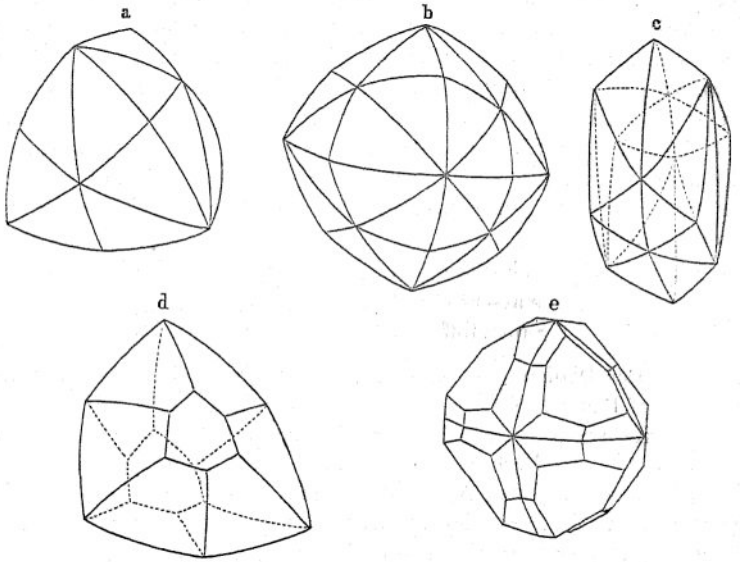
---

[1]) „Again, the refraction of camphire, oyl-olive, linseed-oyl, spirit of turpentine, and amber, which are fat, sulphureous, unctuous bodies, and a diamond, which probably is an unctuous substance coagulated, have their refractive powers in proportion to one another as their densities, without any considerable variation“ (Newton's Opticks). — [2]) Oeuvres de Lavoisier, 2, 38 u. 64. — [3]) Phil. Trans. 1814, 2, 557.

(477) Der Diamant kam zuerst von Ostindien nach Europa; die Gruben in Purteal, welche früher als die von Golconda so berühmt waren, und wo der Koh-i-nor gefunden wurde, sind jetzt so gut wie erschöpft. Die reichlichste Ausbeute liefern die Diamantfelder von Minas Geraes in Brasilien, welche 1727 eröffnet wurden und mehr als eine Ausbeute von 2000 kg ergeben haben, und die vom Caplande. Diamanten kommen ferner vor in Borneo, am Ural, in Neusüdwales, Bahia, Californien und Georgien u. s. w.

Der Diamant findet sich gewöhnlich in angeschwemmtem Boden, dem sogenannten Seifengebirge und immer in der Nähe einer eigenen

Fig. 210.



Felsart, welche zuerst in Brasilien beobachtet worden ist und nach diesem Vorkommen „Itacolumit" genannt wurde; es ist ein quarzhaltiger Talkschiefer, welcher sich dadurch auszeichnet, dass er in dünnen Platten sehr biegsam ist. Es war lange Zeit zweifelhaft, ob dieser Glimmerschiefer die ursprüngliche Lagerstätte des Edelsteines ist, bis man in Brasilien kleine Diamanten darin eingewachsen fand, und in neuerer Zeit hat Jeremejew mikroskopische Diamanten in dem Talkschiefer des südlichen Urals aufgefunden [1]). Diese Felsart führt ein wasserhaltiges Silicat, welches „Xanthophyllit" genannt wird und gelbe, tafelförmige Krystalle bildet, in denen die Diamantkryställchen in bestimmter und den Spaltungsflächen des Minerals paralleler Lage eingewachsen sind.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 903.

Der Diamant krystallisirt im regulären System (Fig. 210, a. v. S.) und tritt auf in Hexakistetraëdern (*a*), Hexakisoctaëdern (*b* u. *c*) und Combinationen und Zwillingen derselben (*d*), sowie auch in Combinationen von zwei Tetraëdern mit dem Hexakistetraëder (*e*) in Octaëdern und anderen Formen. Die Flächen sind gewöhnlich gekrümmt und die Gestalten mehr oder weniger verzerrt, auch Zwillingskrystalle kommen häufig vor. Die Krystalle sind meistens farblos und durchsichtig; aber es finden sich auch graue, braune und gelbe, seltener blaue, rothe und schwarze Diamanten. Ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 3,5 bis 3,6; das der reinsten ist 3,51835 bei 4° (Baumhauer); sie besitzen einen eigenthümlichen Glanz, brechen das Licht stärker und sind härter, als irgend ein anderer Körper. Der sogenannte Carbonado oder Carbonat der Steinschleifer ist ein poröser, derber Diamant, welcher schwarze oder braune Körner oder Bruchstücke bildet, die bis zu einem Kilogramm wiegen; er zeigt unter der Loupe Hohlräume mit kleinen Octaëdern und hat das specifische Gewicht 3,012 bis 3,255. Anthracitischen Diamant nennt man ein wahrscheinlich aus Brasilien stammendes Mineral, welches wie Anthracit aussieht, aber so hart wie Diamant ist; er hat das specifische Gewicht 1,66 und besteht aus:

Kohlenstoff	97,0,
Wasserstoff	0,5,
Sauerstoff	1,5 [1]).

(478) Der Diamant ist ziemlich leicht verbrennlich und kann an der Luft auf Platinblech mit Hülfe des Löthrohres verbrannt werden. Schneller verbrennt er natürlich im Knallgasgebläse oder in reinem Sauerstoff. Um die Verbrennung des Diamanten zu Kohlendioxyd zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 211. Der Diamant *a* wird in eine Spirale von dünnem Platindraht *bb* gelegt, welche durch Kupferdrähte *cc* mit einer Inductionsspirale in Verbindung steht, und in den mit Sauerstoff gefüllten Cylinder gebracht, der etwas klares Kalkwasser enthält. Sobald das Platin heftig glüht, entzündet sich der Diamant, und das gebildete Kohlendioxyd giebt sich durch die Trübung des Kalkwassers *d* zu erkennen.

Führt man diesen Versuch in dem Seite 363 beschriebenen, mit Quecksilber abgesperrtem Apparate aus, so beobachtet man, dass bei der Verbrennung des Diamanten in Sauerstoffgas keine Volumänderung eintritt:

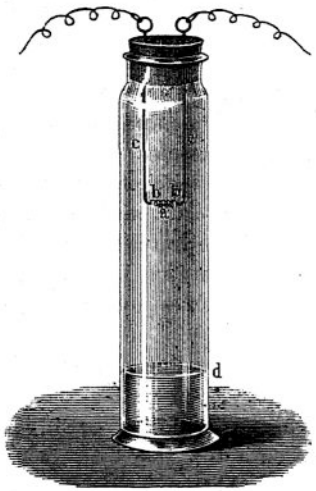
$$C + \underbrace{O_2}_{1\ \text{Vol.}} = \underbrace{CO_2}_{1\ \text{Vol.}}$$

Erhitzt man einen Diamanten in der Muffel eines Probirofens, so wird er erst glühend und unsichtbar, dann aber blendend weissglühend,

[1]) Douhet, Les Mondes, 1867.

behält seine Farbe und seinen Glanz bei, bis er, immer kleiner werdend, verschwindet, wobei er zuletzt noch aufglüht, wie der Docht einer Kerze, wenn er verlöscht. In Wasserstoff kann er ohne Veränderung zur Weissgluth erhitzt werden; ein vollkommen ausgebildeter Krystall, welcher, in einem Tiegel mit Kohlenpulver umhüllt, 10 Minuten lang auf den Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt wurde, blieb vollständig unverändert, während ein geschliffener Brillant, ebenso behandelt, schwarz wurde, indem er sich mit einer sehr dünnen Schicht von Graphit bedeckte [1]).

Fig. 211.



Der Diamant ist gegen die meisten chemischen Reagentien widerstandsfähig. Chlor und Chlorwasserstoff greifen denselben selbst bei hoher Temperatur (1200°) nicht an und ebensowenig findet Einwirkung durch Schwefelsäure, Fluorwasserstoff oder Gemenge von Salpetersäure mit Kaliumchlorat statt, so dass hierdurch eine Trennung von anderen Modificationen des Kohlenstoffes, sowie von mineralischen Substanzen erzielt werden kann. Schmelzende kohlensaure Alkalien verwandeln den Diamanten indess nach und nach in Kohlenoxydgas. Moissan [2]) machte die Beobachtung, dass der Diamant auch von Schwefel, bei einer Temperatur von 1000°, angegriffen wird.

Die meisten Diamanten zeigen unter dem Mikroskope wolkenartige, dunklere Stellen; ferner finden sich in ihnen oft dunkle Flecken, welche Brewster für Hohlräume hielt; Sorby hat aber gezeigt, dass sie kleine Krystalle von viel geringerem Brechungsvermögen als der Diamant sind.

Die „blaue Erde", in welcher der Diamant auf dem Cap vorkommt, enthält ausser den Diamanten, die gross genug sind, um geschnitten zu werden, ungefähr 0,5 bis 0,1 g krystallisirten Kohlenstoff pro Kubikmeter. Die Trennung desselben von der erdigen Masse geschieht durch Kochen mit Schwefelsäure, Auswaschen mit Wasser und Behandeln des Rückstandes mit Königswasser. Das Ungelöste wird zur Entfernung der Mineralsubstanzen weiter mit Wasser ausgewaschen und dann successive mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und 12 bis 14 Mal mit Wasser behandelt. Das Rückständige beträgt 0,094 mg pro 2 kg angewandter Erde und besteht ausschliesslich aus Graphit,

[1]) G. Rose, Berl. Akad. Ber. 1872, S. 516. — [2]) Compt rend. 116, 660.

dem sogenannten Carbonado, und mikroskopischen, durchsichtigen Diamanten; der Graphit ist indess in dem Gemenge vorwiegend [1]).

Alle Diamanten liefern beim Verbrennen einen Rückstand, welcher aus anorganischen Aschenbestandtheilen besteht. Der Aschengehalt beträgt beim Diamanten 0,05 bis 0,2 Proc. und beim Carbonado 4,5 Proc. und darüber. Die Asche, welche in Folge eines Eisenoxydgehaltes stets röthlich gefärbt erscheint, enthält Siliciumdioxyd neben Calcium- und Magnesiumoxyd [2]). Der Diamant ist sowohl in farblosen Krystallen als in Form von Carbonado, in Begleitung von Graphit, im Meteorit von Canon Diablo [3]) gefunden worden, was insofern von grosser Wichtigkeit ist, als es die Bildung des Diamanten durch Krystallisation desselben aus flüssigen Eisenmassen beweist. Dies ist durch die Versuche von Moissan bestätigt worden, welchem sowohl die künstliche Darstellung von Carbonado als auch die vom Diamant gelang. Moissan fand, dass beim Krystallisiren von Kohlenstoff aus flüssigem Eisen oder Silber, unter hohem Drucke Diamant resultirt, während beim Krystallisiren des Kohlenstoffes unter normalen Bedingungen nur Graphit entsteht.

Um künstlichen Diamant herzustellen, wird reine Zuckerkohle in einen Cylinder, aus weichem Eisen hergestellt, stark comprimirt, der Cylinder mit einem Metallpfropfen verschlossen und in einen Tiegel eingesenkt, welcher geschmolzenes Eisen enthält. Das Eisen wird in einen elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht, der Tiegel rasch aus dem Ofen gezogen und abgekühlt. Da das Abkühlen in Wasser nicht rasch genug erfolgt (in Folge Auftretens grosser Dampfmassen, welche schlecht leiten), so wird der Tiegel in geschmolzenes Blei getaucht. Beim Erstarren dehnt sich das Eisen ähnlich wie das Wasser unter 4^0 aus, so dass das an der Aussenseite zuerst erstarrende Metall einen grossen Druck auf die innere Masse ausübt, in welcher die Krystallisation vor sich geht.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand zur Lösung des Eisens mit Chlorwasserstoffsäure extrahirt und die rückständige Masse in ähnlicher Weise behandelt, wie oben zur Isolirung des Diamants in der blauen Erde beschrieben wurde. Das schliesslich erhaltene Unlösliche bildet ein Gemenge von Graphit, der braun gefärbten Modification des Kohlenstoffes, Carbonado und durchsichtigem, farblosem Diamant. Zur Entfernung des Graphits wird das Gemenge mit rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Kaliumchlorat oxydirt, worauf die rückständigen Bruchstücke weiter in der Art getrennt werden, dass man dieselben in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte bringt. Moissan erhielt auf diese Weise kleine Fragmente,

---

[1]) Couttolenc; Moissan, Compt. rend. **116**, 292. — [2]) Roscoe, Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.; Moissan, Compt. rend. **116**, 458. — [3]) Friedel, ibid. **116**, 290; Moissan, ibid. **116**, 288.

welche die Krystallform, Dichtigkeit und Härte des Diamanten besassen.

Vergrösserte Skizzen solch künstlicher Diamanten sind in den Figuren 212, 213 und 214 dargestellt, welche die Krystallstructur und den octaëdrischen Habitus zeigen.

Die Gestalt und Durchsichtigkeit der erhaltenen Diamanten hängt wesentlich von der Schnelligkeit der Abkühlung des Tiegelinhaltes ab. Es wurden bei Anwendung von geschmolzenem Blei klare, durchsichtige Diamanten von 0,5 mm Durchschnitt erhalten, während bei Anwendung von Wasser als Kühlmittel nur kleinere, wenig durchsichtige Diamanten erzielt wurden.

Einer der auf diese Weise dargestellten Diamanten zeigte die, auch bei gewissen Capdiamanten beobachtete Eigenschaft, beim Aufbewahren in Bruchstücke zu zersplittern, eine Erscheinung, welche durch den, in Folge rascher Abkühlung entstandenen, Spannungszustand erklärt wird.

Fig. 212.

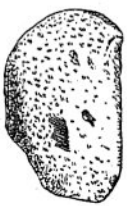


Fig. 213.

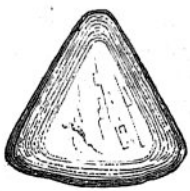
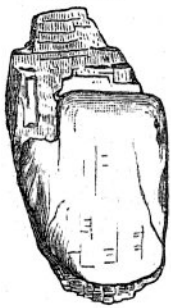


Fig. 214.



Häufig finden sich Krystalle, welche die Eindrücke anderer haben, und Kenngott beobachtete einen gelben Diamantoctaëder, der in einem farblosen Krystall eingeschlossen war, während Göppert in einem Diamanten zellengewebeartige Bildungen fand, ähnlich denen, welche beim Eintrocknen einer Gallerte entstehen.

(479) Der Diamant ist der kostbarste Edelstein; namentlich werden die farblosen, von reinstem Wasser, am höchsten geschätzt. Einer der schönsten dieser Art ist der „Pitt“ oder „Regent“, welcher im Besitze der französischen Regierung ist und 36,25 Karat[1]) oder 27,9857 g wiegt und auf 125000 Pfund Sterling geschätzt wird. Auch schön gefärbte, durchsichtige Diamanten sind sehr werthvoll, namentlich blaue, die sehr selten sind; der Hope-Diamant, welcher nur

[1]) Karat, arabisch qîrat, kommt vom Griechischen κεράτιον, Johannisbrod, dessen Samen früher als kleine Gewichtsstücke benutzt wurden; 1 Karat = 0,2054 g.

4,5 Karat wiegt, aber durch seinen prachtvollen Glanz und seine schöne blaue Farbe ausgezeichnet ist, hat einen Werth von 25000 Pfund Sterling.

Von anderen berühmten Diamanten, deren Echtheit unzweifelhaft ist, muss vor Allem der im Besitze der Nizams von Hyderabad erwähnt werden. Derselbe wurde vor 30 Jahren als Spielzeug in den Händen eines Kindes gefunden. Während des ostindischen Aufstandes wurde ein Stück abgebrochen; der überbleibende Theil, von dem ein Modell im Britischen Museum ist, wiegt ungefähr 277 Karat (Maskelyne). Der grösste Diamant in Europa befindet sich an der Spitze des russischen Scepters, hat eine bräunlich-gelbe Farbe und wiegt 194,25 Karat, während der gelbe Toscaner Diamant des Kaisers von Oesterreich 139,5 Karat wiegt. Der Koh-i-nor, welcher im englischen Kronschatze ist und aus Ostindien stammt, wog im geschnittenen Zustande, als er nach England kam, 186 Karat; wegen schlechter Gestalt und mangelhaften Schliffes wurde er frisch geschnitten, wodurch sein Gewicht auf 106 Karat reducirt wurde. Der grösste Diamant, welcher in Brasilien gefunden wurde, ist der Südstern, welcher ursprünglich 254,5 Karat wog, aber durch Schneiden auf 127 Karat reducirt wurde, und im Caplande fand man einen von 288,25 Karat Gewicht, welcher jetzt auch geschnitten ist.

Die im Besitze des Schahs von Persien befindlichen Diamanten stammen unzweifelhaft aus der Plünderung von Delhi unter Nadir Schah her; ihr Gewicht ist unbekannt; wie Tavernier berichtet, soll der Grossmogul einen Diamanten besessen haben, der vor dem Schneiden 900 Karat wog, aber nachdem nur noch 279,6 Karat.

Unter Diamantbord oder einfach Bord versteht man Diamanten, welche sich nicht zu Schmucksteinen eignen, und die zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Ihr Pulver dient zum Schleifen der reinen Diamanten und anderer Edelsteine, und Diamantsplitter benutzt man, um auf Glas zu schreiben; aber zum Glasschneiden können sie nicht gebraucht werden. Der Glaserdiamant muss die gewöhnlich vorkommende, abgerundete Krystallkante haben, welche, wenn sie mit etwas Druck über Glas gezogen wird, einen glatten Sprung erzeugt, der so tief geht, dass man das Glas mit Leichtigkeit der Richtung des Sprunges nach zerbrechen kann. Dunkel gefärbte Diamanten, namentlich den Carbonado, benutzt man für die Maschinen zum Durchbohren von Felsen.

(480) Der Graphit kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor und findet sich in Lagern oder Nestern im Granit, Gneiss und krystallinischen Schiefern. Der beste Graphit, welcher sich ganz besonders für Bleistifte eignet, wurde früher in Borrowdale in Cumberland gewonnen, wo er in Nestern im Thonschiefer vorkommt. Die dortigen Gruben sind jetzt so gut wie erschöpft und schon längere Zeit ausser

Betrieb gesetzt; aber im sechszehnten und siebenzehnten Jahrhundert warfen sie jährlich einen Reingewinn von 40000 Pfund Sterling ab, obwohl sie, da man eine Erschöpfung voraussah, nur sechs Wochen im Jahre bearbeitet wurden. In der neueren Zeit ist wiederholt der Versuch gemacht worden, sie aufs Neue zu bearbeiten, doch ohne Erfolg. Von dem früher gewonnenen Graphit befindet sich noch ein ziemlicher Vorrath im Besitze der Bleistiftfabrik in Keswick in Cumberland, welche ihn für die besten Sorten von Bleistiften verwendet.

In Deutschland kommt der Graphit in grösserer Menge bei Passau vor, und Oesterreich besitzt Graphitlager in Böhmen, Mähren, Niederösterreich und Steiermark. In Nordamerika findet er sich an verschiedenen Orten in den Vereinigten Staaten, in Neu-Braunschweig und Grönland; die wichtigste Lagerstätte ist aber die „Eureka Black Lead Mine“ bei Sonora in Californien; das Mineral bildet hier einen Gang von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit; sein Liegendes besteht aus Diorit und sein Hangendes aus Thonschiefer. Der Graphit ist so rein, dass er in grossen Blöcken gewonnen werden kann, und im Jahre 1868 wurden, ohne besonders starken Betrieb, monatlich 1000000 kg gefördert [1]). Ausgezeichnet ist ferner das Vorkommen des Graphits in Ceylon und in Südsibirien im Batougalgebirge, von welchen beiden Fundorten jährlich bedeutende Mengen nach Europa kommen. Der Graphit kommt gewöhnlich in blätterigen, stengeligen oder derben Massen vor, seltener in kleinen, sechsseitigen Tafeln, welche nach Kenngott dem hexagonalen und nach Nordenskjöld dem monoklinen Systeme angehören; er hat eine stahlgraue Farbe, fühlt sich fettig an und färbt seiner Weichheit wegen stark ab; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 2,015 und 2,583, was darauf beruht, dass er immer mineralische Beimischungen enthält, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben, welche aus Siliciumdioxyd, Thonerde, Eisenoxyd mit geringen Mengen von Kalk und Magnesia besteht [2]). Ferner enthält er gewöhnlich 0,5 bis 1,3 Proc. Wasserstoff [3]), was darauf hindeutet, dass er einen organischen Ursprung hat.

Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität, während der Diamant ein Nichtleiter ist; nach G. Rose ist der derbe leichter, der blätterige aber schwerer verbrennlich als Diamant.

(481) Die künstliche Erzeugung des Graphits beim Ausschmelzen von Eisen aus den Erzen wurde 1778 von Scheele beobachtet. Das Roheisen ist eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, und seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel CFe_4; im geschmolzenen Zustande aber kann es noch mehr Kohlenstoff auflösen, bis zu 4 Proc. seines Gewichtes, welcher beim langsamen Abkühlen als Graphit auskrystallisirt. Seine Gegenwart macht das Eisen zu

[1]) Chem. News 1868, S. 209. — [2]) Mène, Compt. rend. 64, 1019 und 1867. — [3]) Regnault u. Cloëz, Ann. Chim. Phys. [4] 7, 450.

grauem Gusseisen; löst man es in einer Säure auf, so bleibt der Graphit zurück. Graphit kommt auch in den Meteoriten von Cranbourne bei Melbourne in Australien vor, und nach Berthelot ist derselbe identisch mit Hohofengraphit, woraus wohl anzunehmen ist, dass der Meteorstein einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war [1]).

Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass der Graphit des Eisens aus Cyanverbindungen entsteht, welche stets im Hohofen vorkommen. Nach R. Wagner enthält der schwarze Absatz, welcher sich bei der freiwilligen Zersetzung von Cyanwasserstoff (Blausäure) bildet, Graphit, den man durch Behandeln der Masse mit Salpetersäure und Waschen in Blättchen abscheiden kann [2]).

Eine andere sehr merkwürdige Bildung von Graphit aus Cyanverbindungen ist von P. Pauli zuerst beobachtet worden [3]). Die bei der Fabrikation der Soda erhaltenen Mutterlaugen werden auf Aetznatron verarbeitet; dieselben werden eingedampft und, wenn sie eine gewisse Concentration erlangt haben, mit Chilisalpeter zersetzt, um die darin enthaltenen Schwefel- und Cyanverbindungen zu oxydiren; hierbei entwickelt sich reichlich Ammoniak, und Graphit scheidet sich auf der Oberfläche als zartes Pulver aus.

Wenn man Chlorkohlenstoff über geschmolzenes Gusseisen leitet, so entweicht Eisenchlorid und der Kohlenstoff löst sich im Eisen auf, bis es gesättigt ist, worauf sich hexagonale Blättchen von Graphit ausscheiden [4]).

Der im krystallisirten Bor enthaltene Kohlenstoff bleibt nach dem Behandeln der Bordiamanten bei Rothgluth als amorpher Kohlenstoff, bei Weissgluth aber als Graphit zurück (Berthelot).

Sowohl Diamant als amorpher Kohlenstoff werden bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens in Graphit umgewandelt; lässt man den Lichtbogen zwischen zwei aus amorphem Kohlenstoff gebildeten Polen entstehen, so geht ein grosser Theil des mit dem negativen Pole verbundenen Kohlenstoffes in Graphit über. Manche Arten von Graphit besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft aufzuschwellen und eine voluminöse Masse von fein vertheiltem Graphit zu hinterlassen. Diese Eigenschaft ist indess nicht jedem Graphit eigen, so dass man vorgeschlagen hat, den Graphit, welcher die Reaction des gewöhnlichen Graphits zeigt, als solchen zu bezeichnen und zum Unterschiede hiervon den Graphit des elektrischen Flammenbogens, sowie den aus Gusseisen erhaltenen, als Graphitit zu unterscheiden [5]).

Entsteht zwischen zwei Kohlenelektroden ein Lichtbogen, so tritt bei einer gewissen Stärke des Stromes ein Maximum der Helligkeit ein, welches durch Verstärkung des Stromes nicht vergrössert werden

---

[1]) Compt. rend. **73**, 494. — [2]) Wagn. Jahresbericht 1869, S. 230. — [3]) Phil. Mag. [4] **21**, 541. — [4]) H. Deville, Ann. Chim. Phys. [3] **49**, 72. — [5]) Luzi, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 4085; **25**, 216, 1378; **26**, 890.

kann. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass bei dem Maximum der Helligkeit der Kohlenstoff der Pole sich verflüchtigt und haben bezügliche Messungen im Calorimeter ergeben, dass die Temperatur zur Vergasung des Kohlenstoffes bei ca. 3500° liegt. Diese Temperatur bildet demnach die Maximaltemperatur, welche in einem elektrischen Ofen unter Anwendung von Kohlenelektroden erzielt werden kann[1]).

Der Graphit verhält sich in seinen chemischen Eigenschaften verschieden von den anderen Arten des Kohlenstoffes, und selbst die verschiedenen Graphitsorten zeigen ein unter sich abweichendes Verhalten gegen Oxydationsmittel. Näheres darüber wird unter Graphitsäure erwähnt werden. Wenn man feingepulverten Graphit mit einem Gemisch von einem Theil Salpetersäure und vier Theilen Schwefelsäure erhitzt oder eine Mischung von 14 Theilen Graphit und einem Theil Kaliumchlorat in 28 Theile erwärmte Schwefelsäure einträgt, so nimmt der Graphit eine Purpurfarbe an, zeigt aber nach dem Auswaschen wieder die ursprüngliche Farbe; doch enthält er nun Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelsäure. Setzt man den getrockneten Graphit der Rothgluth aus, so schwillt er unter Gasentwickelung ganz ausserordentlich an und zerfällt zu einem äusserst fein vertheilten Pulver von reinem Graphit, welches das specifische Gewicht 2,25 hat[2]).

Man benutzt dieses Verfahren, um den natürlichen Graphit zu reinigen; derselbe wird zermahlen, und dieses Pulver in langen Rinnen sorgfältig geschlemmt, um die schwereren, erdigen Beimischungen so viel als möglich abzuscheiden. Der so erhaltene Graphit ist für viele Zwecke rein genug; will man ihn aber ganz rein haben, so behandelt man denselben mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure wie oben angegeben ist. Das so erhaltene feine Pulver wird auf Wasser geworfen, auf dem es schwimmt, da es nicht benetzt wird, während die erdigen Beimischungen untersinken. Zu diesem Verfahren eignet sich am besten der blätterige Graphit; der derbe ist schwieriger zu reinigen; es gelingt dieses jedoch auch, wenn man zu der sauren Flüssigkeit, sobald kein Chlorperoxyd mehr entweicht, etwas Natriumfluorid zusetzt, um das Siliciumdioxyd als Siliciumfluorid zu verflüchtigen.

(482) Der Graphit findet mannigfache Anwendung. Die früher so berühmten englischen Bleistifte, welche als die ersten ihrer Art keinen unwichtigen Einfluss auf die Entwickelung der Kunst ausgeübt haben, wurden aus den Blöcken des Cumberlandgraphites geschnitten. Später versuchte man den losen Graphit dazu zu verwerthen, indem man ihn mit Schwefel oder Antimon zusammenschmolz; die so erhaltenen Stifte waren aber hart und ungleichmässig. Eine wesentliche Verbesserung wurde von Conté eingeführt, welche heute noch benutzt wird. Graphitpulver wird mit fein geschlemmtem Thon innig gemischt und mit Wasser

[1]) Violle, Compt. rend. 115, 1273. — [2]) Brodie, Ann. Chem. Pharm. 97, 128.

zu einer plastischen Masse geformt, welche durch einen kurzen, eisernen Cylinder gepresst wird, dessen Boden ein kleines Loch hat; man erhält so eine Schnur, welche in Stücke von der erforderlichen Länge geschnitten wird. Durch geeignete Abänderungen in der Menge des Thones erhält man Stifte von verschiedener Härte und Schwärze.

Eine andere Anwendung findet der Graphit zur Darstellung von Schmelztiegeln, welche unter dem Namen Ipser oder Passauer Tiegel bekannt sind und in der Metallurgie, namentlich zur Fabrikation von Gussstahl, massenhaft benutzt werden. Die Fabrik von Krupp in Essen verwendet dazu den Graphit von Schwarzbach in Böhmen, während die Patent Plumbago Crucible Company in Battersea, London, den schönen Ceylongraphit benutzt. Der feingemahlene Graphit wird mit dem ausgezeichneten feuerfesten Thon von Stourbridge innig gemengt und mit Wasser zu einer gleichmässigen, plastischen Masse geformt, welche man in Blöcke zerschneidet, die mehrere Wochen lang lagern, wodurch die Plasticität sehr erhöht wird; man formt daraus die Tiegel mit einer eigenen Maschine, trocknet und glüht sie in einem Porcellanofen in Kapseln, um die Verbrennung des Graphits zu vermeiden. Die Vorzüge dieser Tiegel sind, dass sie die Wärme gut leiten, einen raschen Temperaturwechsel gut vertragen, und dass, da sie eine glatte Oberfläche haben, das geschmolzene Metall vollkommen ausläuft und nicht in den Poren zurückbleibt.

Der nach Brodie's Verfahren dargestellte fein vertheilte Graphit dient zum Glätten des Schiesspulvers, welches, durch den feinen Graphitüberzug geschützt, nicht so leicht Feuchtigkeit anzieht. Dagegen vermindert dieser Ueberzug die Explosionskraft, und zwar der gewöhnliche, gemahlene, mehr als der Brodie'sche. Nach den Versuchen von Abel, Director des chemischen Laboratoriums im Arsenal von Woolwich, ist, wenn die Wurfkraft von nicht geglättetem Pulver gleich 107,6 gesetzt wird, die des mit gewöhnlichem Graphit geglätteten nur 89,9, dagegen bei Anwendung von Brodie's Graphit 99,7.

Wenn dieser feinvertheilte Graphit einem starken Druck unterworfen wird, so erhält man feste Platten, welche die Elektricität ausserordentlich gut leiten. Nach Matthiessen ist ihr Leitungsvermögen 18 mal grösser, als das des natürlichen Graphits, und 29 Mal grösser als das der Coksmasse der Bunsen'schen Batterie.

Der Graphitstaub wird deshalb auch verwendet, um die in der Galvanoplastik benutzten Formen von Gyps, Guttapercha u. s. w. mit einem leitenden Ueberzug zu versehen, und ferner dient er zur Darstellung des sogenannten Rostpapiers oder Nadelpapiers, welches zum Einwickeln von Nadeln und feinen Stahlgegenständen dient und erhalten wird, indem man der Papiermasse vor dem Schöpfen Graphitstaub zusetzt.

Der gewöhnliche geschlämmte Graphit wird benutzt, um Eisengeräthen einen glänzenden und rostschützenden Ueberzug zu geben,

und dient auch als Schmiermittel für Maschinen, wozu man ihn entweder trocken oder mit Fett gemischt anwendet.

(483) Amorpher Kohlenstoff. Diese Modification des Kohlenstoffes ist ein Zersetzungsproduct organischer Körper, welche dieses Element als nie fehlenden und wichtigsten Bestandtheil enthalten. Wird ein organisches Gebilde bei Luftabschluss stark erhitzt, so bleibt ein Theil des darin enthaltenen Kohlenstoffes als poröse, schwarze Kohle zurück, welche, wenn der Körper vor der Zersetzung nicht schmilzt, wie Holz, oder wenn er reich an Mineralsubstanzen (Asche) ist, wie Knochen, die Structur des ursprünglichen Körpers behält. Ist der Körper dagegen schmelzbar, wie Zucker, so erhält man die Kohle als eine leichte, aufgeblähte poröse Masse.

Die verschiedenen Arten des amorphen Kohlenstoffes sind Russ, Pflanzenkohle, Coke oder Coks, Gaskohle und Thierkohle.

Russ. Es ist schon §. 127 erwähnt worden, dass beim Verbrennen von Wachs, Fetten, Leuchtgas und anderen ähnlichen, kohlen- und wasserstoffhaltigen Körpern der Wasserstoff zuerst oxydirt wird und Kohlenstoff sich im feinvertheilten Zustande ausscheidet. Bringt man einen kalten Körper in die Flamme, so setzt sich darauf Russ ab. Ist der verbrennende Körper sehr reich an Kohlenstoff, so russt die Flamme schon ohne Abkühlung, und um so stärker, je weniger rasch Luft zutreten kann. Man benutzt dieses Verhalten, um feinvertheilten, amorphen Kohlenstoff darzustellen.

Kienruss, welcher seinen Namen davon erhalten hat, dass man ihn zuerst aus harzreichem Kiefernholz oder Tannenholz (Kienholz) darstellte, wird im Grossen gewonnen aus Harz, Terpentinöl oder aus Steinkohlentheer, welche am Eingang eines gemauerten Canals verbrannt werden, durch den ein schwacher Luftstrom die Verbrennungsproducte entweder in eine Kammer oder durch eine Reihe von Säcken führt, in welchen sich der Kienruss absetzt. Das so erhaltene Product enthält noch theerartige oder empyreumatische Stoffe, von welchen dasselbe durch Ausglühen in bedeckten Gefässen befreit wird.

Der Kienruss wird zur Darstellung von Druckerschwärze und schwarzen Anstrichfarben verwendet.

Der Lampen- oder Oelruss ist eine feinere, sehr zarte Art von Kienruss und wird erhalten, indem man Metalldeckel über Oellampen aufhängt oder über einer Reihe derselben eine Metallwalze sich drehen lässt. Man reinigt ihn ebenfalls durch Ausglühen bei Luftabschluss und verwendet ihn als schwarze Malerfarbe und zur Bereitung von Tusche, wozu man ihn mit Gummi- oder Leimwasser in Täfelchen formt; auch in der Kattundruckerei wird Russ zur Erzeugung grauer Töne verwendet.

Der durch Ausglühen gereinigte Russ ist nie chemisch reiner Kohlenstoff, sondern enthält noch stets eine kleine Menge sehr schwer

flüchtiger Kohlenwasserstoffe, die ihm nur entzogen werden können, wenn man denselben in einem Strom von reinem Chlor längere Zeit glüht, wobei Salzsäure entweicht.

(484) Gaskohle ist nach dem Russ die reinste Form des amorphen Kohlenstoffes und bildet sich bei der Darstellung des Leuchtgases, wo sie sich namentlich im oberen Theile der Retorten und in Rissen derselben in eisengrauen Massen absetzt, welche so hart sind, dass sie am Stein Funken geben. Die an der Retortenwand ansitzende Schicht enthält keinen Wasserstoff und hat das specifische Gewicht 2,356, während die weiter abliegenden Schichten leichter sind und etwas Wasserstoff enthalten. Gaskohle wird auch erhalten, wenn man ölbildendes Gas, C_2H_4, das ein Hauptbestandtheil des Leuchtgases ist, durch eine weissglühende Porcellanröhre leitet. Sie leitet Wärme und Elektricität sehr gut und wird benutzt zur Darstellung der Kohlencylinder oder Platten der Bunsen'schen Batterie und der Kohlenpole für das elektrische Licht.

Coke oder Coks nennt man die unreine Kohle, welche zurückbleibt, wenn man Steinkohlen bei Luftabschluss glüht. Coks wird zum Theil als Nebenproduct bei der Gasfabrikation erhalten, zum Theil aber in Coksöfen aus fetten Steinkohlen dargestellt oder auch durch Erhitzen von Steinkohlen in Meilern gewonnen. Auf letztere Weise erhält man weiche oder Schmiedecoks, während die in den Retorten erzeugten eine harte, poröse, eisenglänzende Kohle bilden, welche zur Feuerung von Dampfmaschinen und in grossen Massen in der Eisenindustrie verbraucht wird.

Die Coks sind schwer entzündlich, erzeugen aber eine sehr hohe Temperatur und verbrennen ohne Rauch, da sie ziemlich reiner Kohlenstoff sind. Sie enthalten natürlich die in den Steinkohlen enthaltene Asche und immer noch kleine Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Ein Bild ihrer Zusammensetzung geben die beiden folgenden Beispiele:

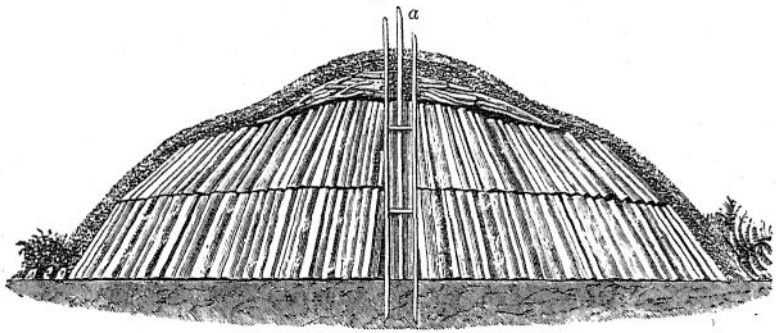
	I.	II.
Kohlenstoff	91,30	91,59
Wasserstoff	0,33	0,47
Sauerstoff und Stickstoff	2,17	2,05
Asche	6,20	5,89
	100,00	100,00.

(485) Pflanzenkohle wird rein erhalten, wenn man aschefreien Zucker in einer Platinschale erhitzt und dann die so erhaltene Kohle nochmals in einem Strome von reinem Chlor glüht. Sie ist geschmack- und geruchlos, ein guter Leiter der Elektricität und hat das specifische Gewicht 1,57. Wie die anderen Modificationen des Kohlenstoffes ist sie unschmelzbar, unverdampfbar und in keiner Flüssigkeit löslich. Die

reine Zuckerkohle wird als Reductionsmittel benutzt, namentlich bei der Darstellung flüchtiger Chloride aus Oxyden, da sie keine Asche enthält, in der stets Kieselerde vorkommt, welche in das flüchtige Siliciumchlorid verwandelt werden würde.

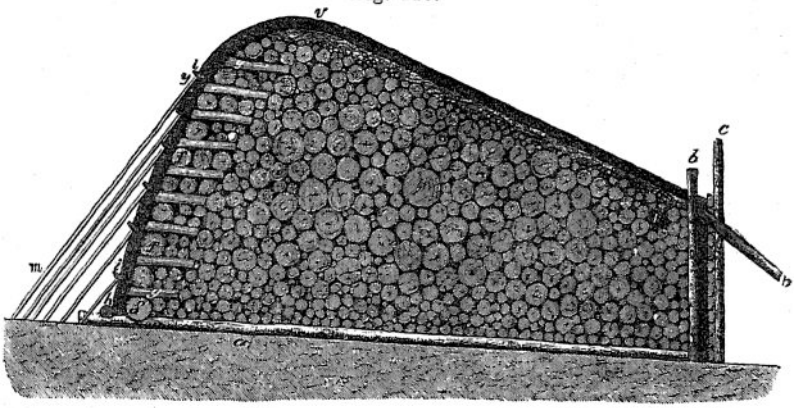
Im Grossen wird Holzkohle auf ähnliche Weise gewonnen, wie Coks aus Steinkohlen. Die Kohlenbrennerei ist ein sehr altes Gewerbe, und das dabei ursprünglich befolgte Verfahren wird in waldreichen

Fig. 215.



Ländern noch jetzt angewendet. Ein oder mehrere Holzpfähle, Quandel genannt, werden im Freien in den Boden eingetrieben und um dieselben aus Holzscheiten ein stehender Meiler angebaut, Fig. 215. Man rundet dann den Haufen durch horizontal liegende kürzere Scheite

Fig. 216.



ab, so dass er die Form einer Halbkugel annimmt, bedeckt dann das Ganze mit nasser Erde oder Rasen, lässt aber oben eine Oeffnung, um den sich entwickelnden Dämpfen und Gasen einen Ausweg zu lassen, und entzündet den Meiler unten durch einen bis zur Quandel führenden Gang und regulirt die Verbrennung durch Oeffnungen, welche man in die Bedeckung macht.

Die liegenden Meiler, welche nur noch in Oesterreich und Schweden im Gebrauch sind, werden aus ungespaltenem Nadelholze aufgebaut und haben die Form eines länglichen Vierecks, dessen Decke nach der Seite hin, wo der Meiler entzündet wird, etwas geneigt ist, Fig. 216 (a. v. S.).

Statt dieses alten Verfahrens erhitzt man jetzt häufig das Holz in Gasretorten und erhält dabei ausser Holzkohle Holzgeist (Methylalkohol), Holzessig und Holztheer (siehe Abschnitt „Leuchtgas").

(486) Gute Holzkohle besitzt einen rein schwarzen und glänzenden Bruch, giebt beim Daranschlagen mit einem harten Gegenstand einen hellen Klang und verbrennt beim Anzünden ohne Rauch oder Flamme. Ihr specifisches Gewicht in ihrem porösen mit Luft gefüllten Zustande wechselt zwischen 0,106 (Lindenkohle) und 0,203 (Birkenkohle); sie schwimmt daher auf Wasser, sinkt darin aber unter, wenn ihre Poren damit gefüllt sind.

Sie absorbirt sehr rasch Gase und Dämpfe (Saussure) und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, gewisse Körper aus ihren Lösungen zu fällen und in sich aufzunehmen (Lowitz 1790). Noch in viel höherem Grade besitzt diese Eigenschaft die Knochenkohle, bei der das Nähere darüber nachzusehen ist.

Die gewöhnliche Holzkohle wird auch Schwarzkohle genannt, zum Unterschiede von der Rothkohle, welche durch eine bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführte, unvollständige Verkohlung erzeugt wird, und ihrer leichten Entzündlichkeit und ihres schlechten Wärmeleitungsvermögens wegen statt der gewöhnlichen Kohle zur Fabrikation des Schiesspulvers benutzt wird. Die Rothkohle hat eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe und enthält mehr Wasserstoff und Sauerstoff als die Schwarzkohle, welche letztere um so weniger davon enthält, je höher die Temperatur bei der Verkohlung war.

Wenn Holz auf 220° erhitzt wird, so färbt es sich vollständig braun, bei 280° nach einiger Zeit schwarzbraun und bei 310° verwandelt es sich in eine spröde Masse, die sich sehr leicht pulvern lässt[1]). Solche Kohle entzündet sich schon bei 380°, während gute Schwarzkohle nicht unter 700° Feuer fängt.

Nach den Untersuchungen von Violette geben 100 Theile Faulbaumholz bei:

250°	50	Theile	Kohle	mit	65	Proc. Kohlenstoff,
300°	33	„	„	„	73	„ „
400°	20	„	„	„	80	„ „
1500°	15	„	„	„	96	„ „

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung des bei verschiedener Temperatur verkohlten Holzes:

---

[1]) Percy's Metallurgie.

	270°	350°	432°	1023°	1100°	1250°	1300°	1500°	Ueber 1500°
Kohlenstoff. .	70,45	76,64	81,64	81,97	83,29	88,14	90,81	94,57	96,51
Wasserstoff. .	4,64	4,14	1,96	2,30	1,70	1,41	1,58	0,74	0,62
Sauerstoff mit etwas Stickstoff. . . .	24,06	18,61	15,24	14,15	13,79	9,25	6,46	3,84	0,93
Asche	0,85	0,61	1,16	1,60	1,22	1,20	1,15	0,66	1,94
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Faisst[1]) analysirte mehrere Sorten von Holzkohle mit den folgenden Resultaten:

	Meilerkohle aus Buchenholz	Harte Kohle einer Holzessigfabrik	Leichte Kohle einer Gasfabrik
Kohlenstoff	85,89	85,18	87,43
Wasserstoff	2,41	2.88	2,26
Sauerstoff und Stickstoff	1,45	3,44	0,54
Asche	3,02	2,46	1,56
Wasser	7,23	6,04	8,21
	100,00	100,00	100,00.

(487) Thierkohle. Die durch Verkohlen von thierischen Stoffen erhaltene Kohle unterscheidet sich von anderen Kohlensorten dadurch, dass sie eine beträchtliche Menge von Stickstoff enthält. Im Grossen stellt man die Knochenkohle oder das Beinschwarz durch Erhitzen von Knochen in eisernen Cylindern oder Retorten dar und erhält dabei als Nebenproduct das Thier- oder Knochenöl (*Oleum animale Dippelii*). Die Knochen enthalten gegen 70 Proc. unorganische Bestandtheile, welche hauptsächlich aus Calciumphosphat bestehen, das natürlich in der Kohle zurückbleibt und dieselbe in einem äusserst fein zertheilten Zustande erhält, und dieses ist der Grund, dass die Knochenkohle noch ein stärkeres Absorptionsvermögen für Gase, Farbstoffe u. s. w. hat, als die Holzkohle. Die Anwesenheit des Calciumphosphates verhindert jedoch die Knochenkohle zum Entfärben saurer Flüssigkeiten anzuwenden, da diese das Salz lösen. In solchen Fällen wendet man Blutkohle an, welche man durch Verdampfen von vier Theilen frischen Blutes mit einem Theile Potasche und Glühen des Rückstandes erhält. Die Masse wird dann mit Wasser und Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und nochmals geglüht. Der Zusatz von Potasche hat den Zweck, die Kohle möglichst fein zu vertheilen.

[1]) Wagner, Jahresber. 1855, S. 457.

Holzkohle, und in noch höherem Maasse die Knochenkohle, haben, wie schon angegeben, das Vermögen, viele Körper aus ihren Lösungen niederzuschlagen. So entziehen sie das Jod seiner Lösung in Kaliumjodid, und zersetzen verschiedene Metallsalze, namentlich basische, indem sie daraus die Oxyde fällen. Besonders stark aber ist ihre Anziehung für organische Farbstoffe, Riechstoffe und Bitterstoffe. Schüttelt man etwas Rothwein oder Indigolösung mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt dann, so erhält man ein farbloses Filtrat, und behandelt man auf dieselbe Weise fuselhaltigen Weingeist, so verschwindet der Fuselgeruch. Die Holzkohle wird im Grossen zu diesem Zwecke verwendet, während Knochenkohle in bedeutenden Mengen zur Entfärbung des Rohzuckers benutzt wird, sowie auch im Kleinen, wie im Grossen zur Reinigung organischer Verbindungen und Präparate, wobei man im Auge behalten muss, dass viele solcher Körper selbst von der Kohle niedergeschlagen werden; manchmal macht man auch von dieser Eigenschaft Gebrauch zur Trennung von Substanzen, wie z. B. Alkaloïden, von anderen Körpern, da man sie der Kohle wieder durch heissen Alkohol entziehen kann.

(488) Wie andere poröse Körper, so besitzt auch die Holzkohle und die Thierkohle das Vermögen, Gase in ihren Poren zu verdichten, welches darauf beruht, dass Gase sich an den Oberflächen von festen Körpern condensiren, und, da poröse Körper ihnen eine so grosse Fläche darbieten, so verdichten sie im Verhältniss zu ihrem Volum sehr bedeutende Gasmengen. Kohle, die der Luft ausgesetzt ist, enthält grössere Mengen derselben, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man dieselbe beschwert und in ein Gefäss mit Wasser untertaucht, welches man unter den Recipienten der Luftpumpe bringt. Sowie die Luft ausgepumpt wird, entweichen grosse Gasblasen aus der Kohle. Bringt man frisch ausgeglühte Holzkohle in über Quecksilber abgesperrtes Ammoniakgas, so steigt das Quecksilber rasch und füllt zuletzt die Röhre vollständig an. Sättigt man Holzkohle mit Schwefelwasserstoff und bringt sie dann in Sauerstoff, so tritt Entzündung, häufig unter Explosion, ein. Das Absorptionsvermögen der Holzkohle für Gase ist zuerst von Saussure untersucht worden; er wandte zu seinen Versuchen Buchsbaumkohle an, welche zur Rothgluth erhitzt und unter Quecksilber abgekühlt wurde, um alle Luft aus den Poren zu entfernen, und erhielt folgende Resultate:

Ein Raumtheil absorbirt bei 12^0 und 724 mm Druck:

Ammoniak	90	Raumtheile	Aethylen . . .	35	Raumtheile
Chlorwasserstoff .	85	„	Kohlenoxyd . .	9,42	„
Schwefeldioxyd . .	65	„	Sauerstoff . .	9,25	„
Schwefelwasserstoff	55	„	Stickstoff . . .	6,50	„
Stickstoffmonoxyd	40	„	Wasserstoff . .	1,25	„
Kohlendioxyd . .	35	„			

Hunter, welcher später ähnliche Versuche mit Kokosnussschalenkohle anstellte, fand, dass ein Raumtheil derselben folgende Raumtheile von Gasen, auf 0° und 760 mm reducirt, aufnimmt[1]):

Ammoniak	171,7	Phosphorwasserstoff	69,1
Cyangas	107,5	Kohlendioxyd	67,7
Stickoxyd	86,3	Kohlenmonoxyd	21,2
Methylchlorid	76,4	Sauerstoff	17,9
Methyläther	76,2	Stickstoff	15,2
Aethylen	70,5	Wasserstoff	4,4
Stickstoffmonoxyd	70,5		

Die Unterschiede der beiden Versuchsreihen für dasselbe Gas beruhen natürlich auf der verschiedenen Porosität der angewandten Kohle. Beide zeigen aber, dass, je leichter ein Gas condensirbar ist, es desto mehr von Kohle absorbirt wird, und dieses deutet an, dass solche Gase sich in der Kohle zum Theil wenigstens verflüssigen. Diese Ansicht findet eine Bestätigung in den Beobachtungen von Melsens[2]), welcher fand, dass, wenn man trockenen Wasserstoff über mit Chlor gesättigte Kohle leitet, beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoff gebildet werden, selbst bei vollständiger Dunkelheit, und dass, wenn man solche mit Chlor gesättigte Kohle in einer Faraday'schen Röhre erhitzt und den anderen Schenkel in eine Kältemischung taucht, man flüssiges Chlor erhält. Auf dieselbe Weise verdichtete er auch Ammoniak, Cyan, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoff[3]).

Holz- und Knochenkohle ziehen auch mit Begierde die Feuchtigkeit der Luft an, sowie auch die unangenehm riechenden, flüchtigen Körper, welche sich bei der Fäulniss entwickeln, und deren Geruch sie rasch zerstören. Stenhouse[4]), der diesen Gegenstand näher untersuchte, fand, dass „die Holzkohle diese Gase und Ausdünstungen nicht nur absorbirt, sondern auch, besonders in Gegenwart von Luft, die leichter veränderlichen rasch oxydirt und zerstört, indem sie dieselben in die einfachst möglichen Verbindungen, wie Kohlensäure und Wasser, zersetzt". Dieses geschieht durch den in den Kohlenporen verdichteten Sauerstoff, und Stenhouse hat deshalb vorgeschlagen, Respiratoren mit Holzkohle zu füllen, um das Eindringen schädlicher Gase in die Lungen zu verhüten, und Abtritte, Spitäler und andere Orte, wo sich schlechte Luft anhäuft, mit Ventilatoren zu versehen, welche eine Schicht Holzkohle zwischen Drahtnetzen enthalten. Wie die Erfahrung gezeigt hat, kann man solche Orte schon genügend desinficiren, wenn man frische, ausgeglühte Kohle in Schüsseln darin aufstellt.

---

[1]) Phil. Mag. [4] 25, 364 und 29, 166. — [2]) Compt. rend. 76, 92. — [3]) Ibid. 77, 781. — [4]) On Charcoal as a Disinfectant.

Bewahrt man Fleisch zwischen Schichten von Kohle auf, so nimmt dasselbe selbst nach Monaten keinen Fäulnissgeruch an, und es ist sogar genügend, wenn man in Speiseschränke mit Holzkohle gefüllte Musselinsäckchen aufhängt, um selbst im Sommer Fleisch für längere Zeit vor Fäulniss zu bewahren. Mit Holzkohle gefüllte Filter dienen zum Reinigen von Trinkwasser, welchem nicht nur dadurch organische Stoffe entzogen werden, sondern es wird zugleich mit Sauerstoff geschwängert. Aus demselben Grunde bewahrt man das Trinkwasser auf Schiffen in Fässern auf, die innen verkohlt sind, und verkohlt das Ende von Weinbergspfählen, Zaunpfählen u. s. w., welches in den Boden getrieben wird.

(489) Steinkohle, Braunkohle und Torf. Wenn Pflanzenstoffe bei Mangel an Luft unter Wasser oder im Boden verwesen, so erleiden sie eine ähnliche Veränderung wie beim Erhitzen; es bilden sich hauptsächlich Wasser, Kohlendioxyd und Sumpfgas und die zurückbleibende Masse wird immer kohlenstoffreicher. Auf diese Weise haben sich die oben genannten Brennmaterialien gebildet; ihre Zusammensetzung, verglichen mit der des Holzes ist:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff
Holz	50,00	6,00	44,00
Irischer Torf	60,02	5,88	34,10
Braunkohle bei Cöln	66,96	5,25	27,76
Erdige Kohle bei Dax	74,20	5,89	19,90
Cannelkohle von Wigan	85,81	5,85	8,34
Steinkohle von Newcastle	88,42	5,61	5,97
Anthracit von Wales	94,05	3,38	2,57

Die Steinkohle besteht aus den Ueberresten einer üppigen Pflanzenwelt, die zu einer gewissen geologischen Zeit, welche die Steinkohlenperiode genannt wird, an verschiedenen Orten auf unserem Planeten vorkam, und welche vorzugsweise aus riesigen Schachtelhalmen (Calamiten), Lycopodien, Coniferen und Baumfarren bestand, die in einem dichten Gebüsche von Farnkräutern wuchsen.

Die gewöhnliche Steinkohle ist fettglänzend und besitzt einen grobschieferigen Bruch; man unterscheidet Backkohle oder fette Steinkohle, welche beim Erhitzen zusammenbackt, und Sandkohle, oder magere Steinkohle, die beim Verbrennen nicht zusammensintert. Die Cannelkohle, die sich vorzüglich zur Darstellung des Leuchtgases eignet und in Lancashire, Wales und Schottland vorkommt, hat einen glatten, muscheligen Bruch und matten Glanz, während der Anthracit, welcher in den ältesten Schichten der Kohlen-

formation in Wales, Frankreich und Nordamerika sich findet, eine eisenschwarze Farbe und muscheligen Bruch hat und in seiner Zusammensetzung den Coks nahesteht.

Die folgenden Tafeln geben die Zusammensetzung verschiedener Steinkohlen, welche alle ausser Kohlenstoff Wasserstoff und Sauerstoff auch stets Stickstoff enthalten; wenn die Menge desselben nicht angegeben ist, so ist sie in der des Sauerstoffes eingeschlossen. In den Fällen, wo kein Gehalt an Wasser aufgeführt ist, wurde dasselbe vorher durch Trocknen entfernt. Der in den Steinkohlen enthaltene Schwefel kommt darin als Schwefelkies vor und geht zum Theil in das Steinkohlengas als Schwefelwasserstoff über, der nur schwierig vollständig daraus zu entfernen ist, weshalb man zur Gasbereitung möglichst schwefelfreie Steinkohlen aussucht. Dieses geschieht auch beim Hochofenbetrieb, da der Schwefel in das Eisen übergeht und den Werth desselben verringert. Die Tafeln (s. S. 700 u. 701) geben ausserdem an, wie viel Coks eine jede Sorte in Procenten liefert.

(490) An die eigentlichen Steinkohlen schliesst sich die sogenannte Bogheadkohle an, welche zuerst im südlichen Schottland nicht weit von Edinburg aufgefunden wurde, aber auch sonst, namentlich massenhaft in Neu-Südwales, vorkommt. Dieselbe gehört der Kohlenformation an, ist aber keine eigentliche Kohle, sondern ein bituminöser Schiefer, der ziemlich leicht ist und eine braune Farbe hat. Beim Verdunsten hinterlässt sie gegen 20 Proc. thonerdehaltige Asche und in Retorten erhitzt, entweichen gegen 70 Proc. ihrer Bestandtheile, theils als Gas, theils als ein Gemisch von mehr oder weniger flüchtigen, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen, die unter dem Namen Paraffinöl als Leuchtmaterial, Schmieröl und zur Darstellung des festen Paraffins Verwendung finden.

Die Braunkohle ist viel neueren Ursprungs als die Steinkohle und findet sich in der Tertiärformation; sie besteht aus Ueberresten von Eschen, Pappeln und verwandten Bäumen, hat eine braune Farbe und zeigt noch oft die Holzstructur.

Der Torf ist ein Gebilde der neuesten Zeit und entsteht noch fortwährend durch die Verwesung von Sumpfpflanzen, hauptsächlich Moosen (Sphagnumarten), unter Wasser. Er enthält immer eine gewisse Menge von stickstoffhaltigen Substanzen, die den eigenthümlichen Geruch verursachen, den er beim Erhitzen ausgiebt, und in der Regel viel mehr mineralische Bestandtheile als Steinkohle und Braunkohle.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffes wurde am genauesten von Dumas und Stas durch Verbrennung von Diamant und Graphit zu Kohlendioxyd und Bestimmung der dabei stattfindenden Gewichtsverhältnisse ermittelt.

Sandkohlen.

Vorkommen	Specif. Gewicht	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Coks
Südstaffordshire	1,278	78,57	5,29	12,88	1,84	0,39	1,03	11,29	57,21
»	—	70,41	4,69	12,47	—	0,71	2,20	9,52	—
»	—	71,13	5,01	9,67	1,58	0,81	1,35	10,45	—
St. Helens, Lancashire . .	1,279	75,81	5,22	11,14	1,93	0.90	5,00	3,23	65,50
Schottland	—	76,08	5,31	13,33	2,09	1,23	1,96	—	—
»	—	80,63	5,16	10,61	1,33	0,84	1,43	—	—
»	—	80,93	5,21	10,91	1,57	0.63	0,75	—	—
Dowlais, Südwales . . .	—	89,33	4,43	3,25	1,24	0,55	1,20	0,79	—
» » . . .	—	87,62	4,34	2,52	1,13	1,07	3,32	0,68	—
» » . . .	—	82,60	4,28	3,44	1,28	1,22	7,18	0,78	—
Blanzy, Frankreich . . .	1,362	76,48	5,23	16,01	—	—	2,28	—	57,00
Pas de Calais	—	82,68	4,18	4.54	—	—	8,60	—	87,62
Ungarn	1,423	73,38	3,86	11,65	—	0,58	10,53	3,06	76,33
Wurmrevier (Aachen) . .	1,343	91,45	4,18	2,12	—	—	2,25	—	89,40

Fettkohlen.

Northumberland	—	78,65	4,65	13,66	—	0,55	2,49	—	—
»	—	82,42	4,82	11,11	—	0,86	0,79	—	—
»	1,276	81,41	5,83	7,90	2,05	0,74	2,07	1,35	66,70
»	1,259	78,69	6,00	10,07	2,37	1,51	1,36	—	—
Nottinghamshire	—	77,40	4,96	7,77	1,55	0,92	3,90	3,50	63,18
Blains, Südwales	—	82,56	5,36	8,22	1,65	0,75	1,46	—	—
»	—	83,44	5,71	5,93	1,66	0,81	2,45	—	—
»	—	83,00	6,18	4,58	1,49	0,75	4,00	—	—
Epinal	1,353	81,12	5,10	11,25	—	—	2,53	—	63,60
Charleroi	—	86,47	4,68	5,30	—	—	3,55	—	84,43
Pas de Calais.	—	86,78	4,98	5,84	—	—	2,40	—	77,05
Ungarn	1,295	86,93	4,35	6,47	—	0,86	0,89	1,20	78,85

Cannelkohlen.

Vorkommen	Specif. Gewicht	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Coks
Wigan	1,317	84,07	5,71	7,82	—	—	2,40	—	59,00
„	1,276	80,07	5,53	8,08	2,12	1,50	2,70	0,91	—
Ashton under Lyne	—	83,25	5,75	5,06	—	0,86	3,48	1,60	63,25
Tyneside	1,319	78,06	5,80	3,12	1,85	2,22	8,94	—	—
Mold in Wales	—	79,87	5,78	8,09	—	0,57	2,85	2,84	56,60
„ „ „	—	77,81	8,47	6,32	—	0,71	6,01	0,68	27,92
Schottland	—	66,44	7,54	10,84	1,36	0,84	12,98	—	—
„	—	63,10	8,91	7,25	—	0,96	19,78	—	30,23

Anthracit.

Swansea, Südwales	1,348	92,56	3,33	2,53	—	—	1,58	—	—
Südwales	1,392	90,39	3,28	2,98	0,83	0,91	1,61	2,00	—
„	—	87,02	3,14	2,16	0,90	0,67	6,11	—	—
Pennsylvanien	1,462	90,45	2,43	2,45	—	—	4,67	—	—
„	—	92,59	2,63	1,61	0,92	—	2,25	—	—
„	—	84,98	2,45	1,15	1,22	—	10,20	—	—

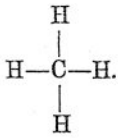
Kohlenstoff und Wasserstoff.

(491) Viele der im Vorhergehenden betrachteten Elemente verbinden sich mit Wasserstoff; aber ein jedes bildet nur ein flüchtiges Hydrid, während der Kohlenstoff sich von ihnen sowohl, als anderen Elementen dadurch unterscheidet, dass er eine ausserordentlich grosse Anzahl von Wasserstoffverbindungen bildet, welche Kohlenwasserstoffe genannt werden und alle flüchtig sind. Diese Eigenthümlichkeit beruht darauf, dass die Atome des Kohlenstoffes die Eigenschaft haben, sich mit einander durch einen Theil ihrer Verbindungseinheiten zu vereinigen und die so bleibenden noch freien Verbindungseinheiten mit Wasserstoff gesättigt werden können.

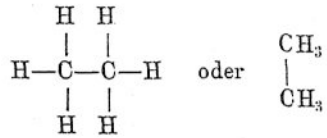
Wie wir in §. 217 gesehen haben, besitzen andere Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, auch die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verbinden, aber nur in beschränktem Maasse; wir kennen keine flüchtige Verbindung, welche mehr als sieben Schwefel- und Sauerstoffatome an einander gekettet enthält; das Disulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, ist die höchste Verbindung der Art. Bei dem Kohlenstoff ist eine solche Grenze bis jetzt nicht aufgefunden worden, obgleich sie auch hier jedenfalls existiren muss; die Anzahl der Kohlenwasserstoffe ist jedoch nicht nur dadurch bedingt, dass eine grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen sich mit einander vereinigen können, sondern sie können sich gegenseitig mit ein, zwei, drei oder auch vier der Verbindungseinheiten gegenseitig sättigen und ausserdem noch sich in sehr verschiedenartiger Weise zusammen gruppiren, wodurch eine grosse Mannigfaltigkeit hervorgerufen wird. Aber trotzdem lassen sich die Kohlenwasserstoffe in verschiedene Gruppen ordnen, von denen jede durch eine allgemeine Formel ausgedrückt werden kann, wie z. B.:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}
Methan CH_4	—	—
Aethan C_2H_6	Aethen C_2H_4	Aethin C_2H_2
Propan C_3H_8	Propen C_3H_6	Propin C_3H_4
Butan C_4H_{10}	Buten C_4H_8	Butin C_4H_6
Pentan C_5H_{12}	Penten C_5H_{10}	Pentin C_5H_8
u. s w.		

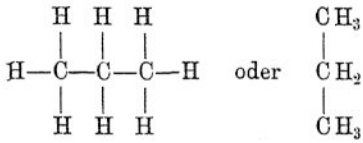
Die Constitution dieser Körper ist nicht schwierig zu deuten. In der ersten Gruppe, welche die wasserstoffreichste ist, können die Kohlenstoffatome nur durch je eine Verbindungseinheit an einander gekettet sein, und dieselben sind als Derivate des ersten Gliedes, welches Methan oder Sumpfgas genannt wird, zu betrachten; die Constitution desselben wird durch folgende graphische Formel verdeutlicht:



Ersetzt man nun in dieser Verbindung ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Kohlenstoff, so müssen zu dieser Gruppe noch drei Atome Wasserstoff hinzugefügt werden, um eine gesättigte Molekel zu erhalten, und wir kommen so zu dem zweiten Gliede der Gruppe:



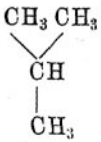
Aus diesem entsteht dann in ähnlicher Weise das Propan:



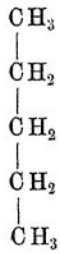
(492) Eine besondere Eigenthümlichkeit der Kohlenwasserstoffe ist, dass viele von ihnen, bei gleicher Zusammensetzung, verschiedene physikalische oder chemische Eigenschaften besitzen; diese Erscheinung wird mit dem Namen Isomerie bezeichnet. So kennen wir zwei Butane und drei Pentane, deren Constitution ebenfalls leicht erklärbar ist, wie dieses die folgenden graphischen Formeln zeigen:

Normales Butan

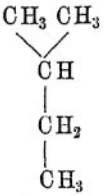
Isobutan



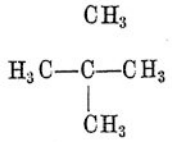
Normales Pentan



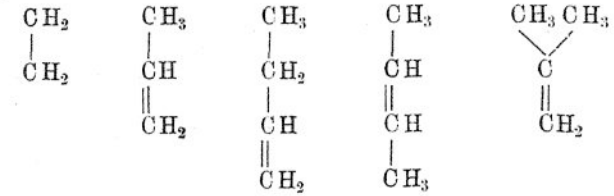
Isopentan

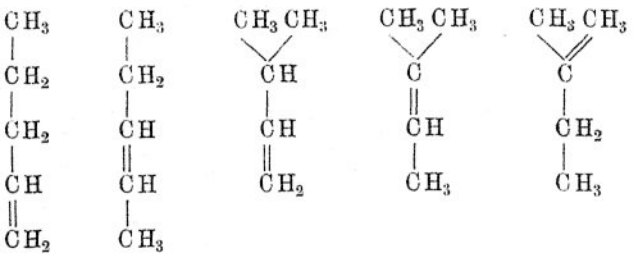


Tetramethylmethan

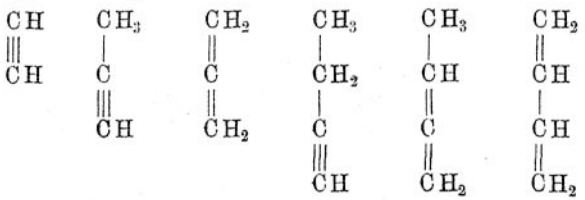


In den Kohlenwasserstoffen der zweiten Gruppe sind je zwei Atome durch zwei Verbindungseinheiten an einander gekettet, und unter ihnen finden sich ebenfalls viele isomere Verbindungen, wie die folgenden Beispiele verdeutlichen:



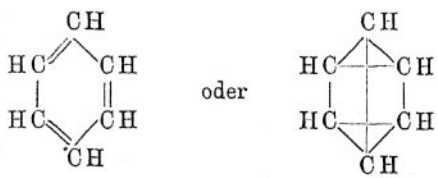


Was die Constitution der Glieder der dritten Gruppe betrifft, so mögen folgende Beispiele sie erläutern:



Wie man sieht, unterscheidet sich in den verschiedenen Gruppen jedes höhere Glied von dem vorhergehenden dadurch, das es CH_2 mehr enthält, oder sie bilden homologe Reihen.

Die Kohlenstoffatome können sich aber noch auf verschiedene andere Weise an einander ketten; so hat das Benzol, C_6H_6, ein im Steinkohlentheer enthaltener Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich folgende Constitution:



Fast alle anderen Kohlenstoffverbindungen leiten sich aus den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass Wasserstoff durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird; aber nur in den wenigsten Fällen, bei den

Anfangsgliedern der verschiedenen Reihen, kann aller Wasserstoff so substituirt werden. Es folgt hieraus, dass die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen auch Wasserstoff enthält, oder dass in ihnen noch ein Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes enthalten ist. Alle im Thierreich und Pflanzenreich vorkommenden Verbindungen sind nun solche Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen; ihre Anzahl, zusammen mit der, welche man durch chemische Metamorphosen daraus darstellen kann und von denen auch viele synthetisch dargestellt werden können, ist grösser als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammen genommen. Sie werden daher für sich in der organischen Chemie abgehandelt, welche wir jetzt als die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate definiren. In diesem Theile des Buches sollen daher nur einige der einfacheren Kohlenwasserstoffe kurz besprochen werden.

Methan, Methylwasserstoff, Grubengas oder Sumpfgas, CH_4.

Volumgewicht = 7,985.

(493) Dieses Gas kommt in der Natur vor und ist schon früher beobachtet worden. Plinius erwähnt die brennbaren, luftförmigen Ausströmungen, welche in verschiedenen Gegenden vorkommen, und Basilius Valentinus berichtet über die Feuererscheinungen, welche in Bergwerken auftreten und denen ein erstickender Schwaden vorausgeht, den er aber nicht für brennbar hält, sondern glaubt, das Feuer komme aus dem Gesteine, um die giftige Luft zu vertilgen. Später wurde das Grubengas, wie andere entzündliche Gase, mit der brennbaren Luft oder Wasserstoff verwechselt, bis Volta 1776 zeigte, dass die letztere zu ihrer Verbrennung nur ein Viertel der Sauerstoffmenge erfordert, welche zur vollständigen Verbrennung des Grubengases nöthig ist, und dass letzteres dabei Kohlensäure erzeugt. Berthollet wies 1785 nach, dass das Gas Kohlenstoff und Wasserstoff enthält; es wurde aber dann mit dem ölbildenden Gase (Aethylen, C_2H_4) verwechselt, bis W. Henry 1805 zeigte, dass die beiden Gase verschieden sind, worüber unter Aethylen Weiteres nachzusehen ist.

Das Grubengas ist ein farbloses Gas, welches Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtete, indem er es bei 7° einem Drucke von 180 Atmosphären aussetzte und denselben dann plötzlich aufhob [1]). Sein kritischer Punkt ist — 81,8°; es siedet bei — 164° und fängt unter einem Druck von 80 mm bei 185,8° an zu erstarren, wobei es bei Druckverminderung in eine schneeähnliche Masse übergeht, die bei einem Druck von 5 mm die Temperatur — 201,5° hat [2]).

---

[1]) Compt. rend. 85, 1017. — [2]) Olszewski, ibid. 100, 940.

Das specifische Gewicht des Gases ist nach Thomson 0,558; es ist sehr entzündlich und verbrennt mit einer schwach leuchtenden, bläulichen Flamme. Wenn man es mit seinem zweifachen Volum Sauerstoff mischt, so explodirt es in Berührung mit einer Flamme viel heftiger als Knallgas, und ebenfalls verbrennt es mit starker Explosion, wenn man es mit zehn Raumtheilen Luft mischt.

In Wasser ist es wenig löslich; sein Absorptionscoëfficient zwischen 6^0 und 26^0 ist nach Bunsen:

$$c = 0{,}05449 - 0{,}0011807\,t + 0{,}000010278\,t^2.$$

In Alkohol ist es leichter löslich; seine Löslichkeit zwischen 2^0 und 24^0 wird durch folgende Formel gegeben:

$$c = 0{,}522586 - 0{,}0028655 + 0{,}0000142\,t^2.$$

Wie schon erwähnt, findet es sich in der Natur, wo es mit Steinöl, welches ein Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe ist, aus dem Boden ausströmt. Die heiligen Feuer von Baku am Caspischen Meere, welche seit undenklichen Zeiten brennen, sind entflammtes Sumpfgas, dem nach Hess Stickstoff, Kohlendioxyd und Dämpfe von Steinöl beigemischt sind. Das aus dem Schlammvulcan bei Bulganak in der Krim dagegen ist nach Bunsen reines Methan. In den Gasen, welche in Butler-County, Pennsylvanien, aus den Steinölquellen sich in reichlicher Menge entwickeln, fand Sadtler, neben freiem Wasserstoff, Methan und homologe Kohlenwasserstoffe[1]). Diese Gase werden durch Röhren nach dem 30 Kilometer entfernten Pittsburg geleitet und in den Eisenwerken als Brennmaterial verwendet.

(494) In grosser Menge findet sich das Grubengas in Kohlengruben, wo es durch eine langsame Zersetzung der Steinkohlen entsteht. Mit Kohlendioxyd und Stickstoff gemischt, sammelt es sich in Höhlungen an und ist darin oft unter hohem Drucke enthalten, so dass beim Abbau einer solchen Stelle das Gas sich häufig Bahn bricht und aus den Spalten mit Heftigkeit ausströmt, und zwar um so intensiver, je niedriger der Barometerstand ist. Dadurch, dass das Gas sich dann mit der Luft mischt, entstehen die schlagenden Wetter oder brennenden Schwaden, welche, wenn sie durch die Grubenlichter oder durch Pulversprengungen entzündet werden, die furchtbaren Explosionen hervorrufen, denen jährlich viele Menschenleben zum Opfer fallen.

$$\underbrace{CH_4}_{1\text{ Vol.}} + \underbrace{2\,O_2}_{2\text{ Vol.}} = \underbrace{CO_2}_{1\text{ Vol.}} + \underbrace{2\,H_2O}_{2\text{ Vol.}}.$$

Ein Volum des Gases erfordert demnach zwei Volume Sauerstoff und es entsteht ein Volum Kohlendioxyd. Die eine Hälfte des Sauer-

---

[1]) Amer. Philos. Soc. 1876; siehe auch L. Smith, Ann. chim. phys. [5] 8, 566.

stoffes wird zur Bildung des letzteren Gases und die andere Hälfte zur Bildung von Wasser beansprucht. Zwei Volume Methan müssen also vier Volume Wasserstoff oder vier Gewichtstheile verbunden mit 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff enthalten, woraus sich die Formel CH_4 ableitet.

Das Grubengas enthält stets Stickgas, woraus zu schliessen ist, dass bei seiner Bildung Luft nöthig ist, deren Sauerstoff zur Oxydation der Kohlenbestandtheile verbraucht wird. Grubengas quillt auch in der Nähe von Kohlenbergwerken häufig aus dem Boden und brennt, wenn angezündet, oft Wochen lang, wie das von Thomson untersuchte, das bei Bedlay, in der Nähe von Glasgow, aus einem Bache hervordrang, und das von P. Pauli beobachtete, welches in St. Helens, Lancashire, aus einer über einer Kohlengrube befindlichen Lache ausströmte.

Um das sich in den Kohlenwerken entwickelnde Grubengas möglichst schnell zu entfernen, oder mit so viel Luft zu verdünnen, dass die Mischung nicht mehr explosiv ist, müssen dieselben gut ventilirt werden, und es ist ganz besonders darauf zu sehen, dass beim plötzlichen Fallen des Barometers oder eines raschen Steigens der Lufttemperatur die Ventilation gut im Gange ist, da solche Umstände natürlich dem Ausbruche des Gases sehr günstig sind[1]).

Eine andere, der obigen ähnliche Bildung des Methans findet am Boden schlammiger, stehender Gewässer statt, weshalb es auch Sumpfgas genannt wird. Die aus Sümpfen aufsteigenden Gasblasen sind ein Gemenge von Kohlendioxyd, Stickstoff und Methan. Im Sumpfgase, welches Bunsen im Juli 1848 in einem Teiche des botanischen Gartens in Marburg auffing, fand er, nachdem das Kohlendioxyd durch Aetzkali absorbirt war:

Methan	48,5
Stickstoff	51,5
	100,0.

Methan bildet auch einen nie fehlenden Bestandtheil der Producte, welche bei der trockenen Destillation organischer Körper entstehen, und ist daher im Leuchtgase in reichlicher Menge enthalten.

Um Grubengas darzustellen, erhitzt man ein inniges Gemisch von einem Theile essigsaurem Natrium mit vier Theilen Natronkalk (einem Gemenge von Aetznatron und Kalk). Die Erhitzung nimmt man am besten in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase vor, oder man kann auch eine eiserne Röhre oder ein Gefäss aus Kupfer dazu verwenden. Um das Gas so rein als möglich zu erhalten, muss man nur gerade so stark erhitzen, dass sich

[1]) Scott u. Galloway, Proc. Roy. Soc. 20, 292.

eben Gas entwickelt; aber bei aller Vorsicht ist es kaum zu vermeiden, dass sich etwas freier Wasserstoff und Aethylen bilden. Die letztere Beimischung kann man dadurch entfernen, dass man das Gas durch eine U-förmige Röhre leitet, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. In einem auf diese Weise gereinigten Gase fand Kolbe 8 Proc. freien Wasserstoff[1]).

Die Bildung des Methans aus Essigsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4.$$

Chemisch reines Methan erhält man aus Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$, welches durch Wasser in der folgenden Weise zersetzt wird[2]):

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4.$$

Sumpfgas wird synthetisch erhalten, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet[3]):

$$2SH_2 + CS_2 + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Dasselbe Gas bildet sich, wenn man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff in einer Inductionsröhre dem elektrischen Strome aussetzt[4]):

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Verpufft man ein Gemisch von Methan mit überschüssigem Sauerstoff und Chlor, so findet folgende Reaction statt:

$$CH_4 + O_2 + 2Cl_2 = CO_2 + 4HCl.$$

Ist aber die Chlormenge ungenügend, um allen Wasserstoff zu binden, so bildet sich, wenn überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, auch Wasser, während, wenn letzterer nicht hinreicht, den Kohlenstoff zu Dioxyd zu verbrennen, sich auch Kohlenoxyd bildet. Wenn endlich weder Sauerstoff noch Chlor hinreichen, so ist die Verbrennung unvollständig, und es scheidet sich Kohle aus, aber es bildet sich kein Chlorkohlenstoff. Andere Kohlenwasserstoffe verhalten sich ähnlich[5]).

Aethylwasserstoff oder Aethan, C_2H_6.

Volumgewicht = 14,97.

(495) Dieser Körper bildet einen Bestandtheil der aus den Steinölquellen ausströmenden Gase und ist in der Steinölnaphta in Auflösung

---

[1]) Ausführl. Lehrb. d. organ. Chemie **1**, 275. — [2]) Frankland, Ann. Chem. Pharm. **85**, 346. — [3]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. — [4]) Brodie, Proc. Roy. Soc. **21**, 245. — [5]) Schlegel, Ann. Chem. Pharm. **226**, 133.

enthalten[1]). Künstlich erhält man denselben, wenn man Zink mit Wasser und Aethyljodid unter Druck auf 150° erhitzt[2]):

$$Zn + C_2H_5J + H_2O = Zn\begin{matrix}OH\\J\end{matrix} + C_2H_6.$$

Dasselbe Gas entsteht auch, wenn man einen galvanischen Strom durch eine concentrirte Lösung von Kaliumacetat leitet[3]):

$$H_2O + 2CH_3.COOK = C_2H_6 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff und das Kohlendioxyd entwickeln sich am — Pol und Aethan am + Pol. Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches wenig in Wasser und etwas leichter in Weingeist löslich ist. Nach Schickendantz ist sein Absorptionscoëfficient für Wasser:

$$c = 0{,}094556 - 0{,}0035324\,t + 0{,}0000627\,8\,t^2.$$

Sein specifisches Gewicht ist 1,037 (Kolbe). Angezündet brennt es mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Aethylen oder Aethen, C_2H_4.

Volumgewicht = 13,97.

(496) Dieses Gas scheint zuerst von Becher beobachtet worden zu sein, als er Weingeist mit Schwefelsäure erhitzte; seine Angaben wurden aber für irrig gehalten bis zu Priestley's Zeit, der in seinen „Experiments and Observations on Air" anführt, dass Jngenhous bei einem Enée in Amsterdam ein solches Gas habe darstellen sehen. Genauer untersucht wurde es 1795 durch Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh, welche fanden, dass es von der gewöhnlichen brennbaren Luft verschieden ist und Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Dass es verschieden von Sumpfgas ist, zeigte W. Henry 1805, und seine Ansicht wurde von Dalton, Davy und Berzelius unterstützt. Da man damals nur diese beiden Kohlenwasserstoffe kannte, deren specifisches Gewicht sehr verschieden ist, so bezeichnete man sie als leichten und schweren Kohlenwasserstoff.

Wie Thomson berichtet[4]), wurde Dalton durch die Untersuchung dieser beiden Gase zur Atomtheorie geführt, da er fand, dass auf dieselbe Menge von Kohlenstoff das leichte genau zweimal so viel Wasserstoff enthält, als das schwere.

Das Aethylen, welches einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases bildet, stellt man gewöhnlich durch Erhitzen von Weingeist mit

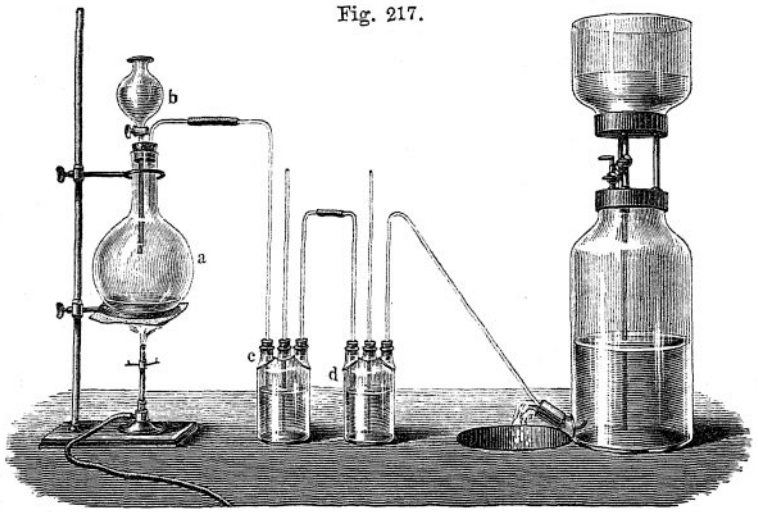
---

[1]) Ronalds, Journ. Chem. Soc. [2] **3**, 54. — [2]) Frankland, Ann. Chem. Pharm. **71**, 213. — [3]) Kolbe, ibid. **69**, 257. — [4]) The History of Chemistry **2**, 291.

Schwefelsäure dar, und benutzt dazu zweckmässig das von Erlenmeyer und Bunte angegebene Verfahren[1]). In einem Kolben *a* (Fig. 217) von 2 bis 3 Liter Inhalt bringt man ein Gemisch von 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, und erhitzt, bis die Gasentwickelung anfängt. Dann lässt man aus einem mit Hahn versehenen Kugeltrichter *b* ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure nachtropfen. Um das so erhaltene Gas zu reinigen, muss man es mit concentrirter Schwefelsäure in *c* und Natronlauge in *d* waschen.

Eine andere Darstellungsmethode besteht darin, dass man Baryumcarbid, welches man durch Glühen eines Gemisches von gefälltem Baryumcarbonat, Magnesiapulver und Gaskohle erhält, mit Wasser zer-

Fig. 217.



setzt. Das erhaltene Gas enthält nur 2 bis 3 Proc. Wasserstoff und minimale Mengen anderer Kohlenwasserstoffe[2]). Calciumcarbid wird ebenfalls unter Bildung von Aethylen zersetzt[3]).

Das Aethylen ist ein farbloses, eigenthümlich ätherartig riechendes Gas, welches wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist löslich ist.

Seine Löslichkeit in Wasser wird durch folgende Gleichung ausgedrückt (Bunsen):

$$c = 0{,}25629 - 0{,}00913631\,t + 0{,}000188108\,t^2.$$

Sein specifisches Gewicht ist = 0,9784.

Wird es unter Druck auf — 110° abgekühlt, so verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 75° einen Druck von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 64. — [2]) Maquenne, Compt. rend. **115**, 558. — [3]) Moissan, ibid. **118**, 501.

4 bis 5 Atmosphären und bei 1^0 einen von 42,5 Atmosphären gebraucht, um flüssig zu bleiben (Faraday), während es beim gewöhnlichen Luftdruck bei -103^0 siedet[1]). Wie im Vorhergehenden schon öfters erwähnt wurde, benutzt man es zur Verflüssigung oder Erstarrung von Gasen, da es den grossen Vortheil hat, selbst bei -139^0 nicht zu erstarren, wie Kohlendioxyd oder Stickstoffmonoxyd es thun, weshalb man die vor sich gehenden Erscheinungen leicht beobachten kann. Aethylen ist leicht entzündlich und verbrennt mit hell leuchtender Flamme; ein Gemisch von einem Raumtheil mit drei Raumtheilen Sauerstoff verbrennt unter äusserst heftiger Explosion.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Aethylens ist, dass es sich mit dem gleichen Raumtheil Chlor, auch im Dunklen, zu einer schweren, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche Aethendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, oder auch Oel der holländischen Chemiker genannt wird, da die oben erwähnten vier Chemiker zuerst diese Beobachtung machten, weshalb sie dem Gase den Namen öliges Gas (gaz huileux) gaben, der später von Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant), wie wohl auch heute noch das Aethylen bezeichnet wird, umgeändert wurde.

Mit stark ozonisirtem Sauerstoff zusammengebracht, detonirt das Aethylen sehr heftig; um diesen Versuch auf ungefährliche Weise zu zeigen, leitet man durch eine etwa 10 mm weite Röhre einen Strom des Gases und lässt durch eine engere, welche etwa 1 cm in die weitere hineinragt, ozonisirten Sauerstoff eintreten. Eine jede Blase bringt nun eine Detonation hervor, welche gewöhnlich von einer Bildung weisser Nebel begleitet ist[2]).

Acetylen, C_2H_2. $HC{\equiv}CH$.

Volumgewicht = 12,97.

(497) E. Davy[3]) beobachtete dieses Gas zuerst; er erhielt es, als er die bei der Darstellung des Kaliums sich bildende schwarze Masse mit Wasser behandelte, und stellte seine Zusammensetzung fest, wonach er es als Doppeltkohlenwasserstoff bezeichnete.

Später wurde es auch noch von verschiedenen anderen Chemikern beobachtet; aber erst 1859 wurde es von Berthelot genauer untersucht[4]).

Acetylen bildet sich bei der unvollständigen Verbrennung vieler flüchtiger, organischer Körper, wie des Aethylens, Leuchtgases und

---

[1]) Olszewski, Compt. rend. **99**, 133. — [2]) Houzeau u. Renard, ibid. **76**, 572. — [3]) Ann. Chem Pharm. **23**, 144. — [4]) Ann. chim. phys. [3], **57**, 82.

anderer Gase, sowie der Dämpfe von Alkohol, Aether u. s. w., und auch, wenn man die letzteren durch rothglühende Röhren leitet.

Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher sich durch directe Vereinigung seiner Elemente darstellen lässt; dieselben verbinden sich nur bei der höchsten Temperatur, welche wir künstlich hervorbringen können. Um Acetylen auf diese Weise zu erhalten, erzeugt man zwischen den aus gereinigter Gaskohle bestehenden Polen einer kräftigen Batterie den elektrischen Flammenbogen in einem kugelförmigen Gefässe, durch welches reiner Wasserstoff langsam strömt.

Acetylen lässt sich auch leicht in beliebiger Menge aus Aethylendibromid erhalten; erhitzt man dasselbe mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali, so finden folgende Reactionen nach einander statt:

$$C_2H_4Br_2 + KOH = C_2H_3Br + KBr + H_2O,$$
$$C_2H_3Br + KOH = C_2H_2 + KBr + H_2O.$$

Um sicher zu gehen, dass alles Bromid zersetzt wird, leitet man die aus dem kochenden Gemische sich entwickelnden Dämpfe durch ein zweites Kölbchen, das eine kochende, alkoholische Lösung von Aetzkali enthält.

(498) Das Acetylen ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewichte 0,92, welches einen sehr unangenehmen, durchdringenden Geruch besitzt, den man wahrnimmt, wenn die Flamme des Bunsen'schen Brenners zurückschlägt und an der unteren Oeffnung weiter brennt. Bei 18° löst es sich im gleichen Raumtheil Wasser auf, während Alkohol sechs Raumtheile aufnimmt. Unter einem Drucke von 83 Atmosphären verdichtet es sich bei 18° zu einer beweglichen Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist. Es verbrennt mit stark leuchtender und russender Flamme und wirkt giftig, wenn es ins Blut gelangt, da es sich mit dem Hämoglobin desselben verbindet. Wie Aethylen verbindet es sich mit Chlor, aber nicht wie dieses auch im Dunklen, sondern nur im Lichte (Schlegel); auch mit Brom vereinigt es sich und bildet ein Dibromid, $C_2H_2Br_2$, und ein Tetrabromid, $C_2H_2Br_4$. Entzündet man etwa 0,1 g Knallquecksilber in 20 ccm Acetylen, so zerfällt es, unter heftiger Detonation, in den gleichen Raumtheil Wasserstoff und in fein vertheilte Kohle.

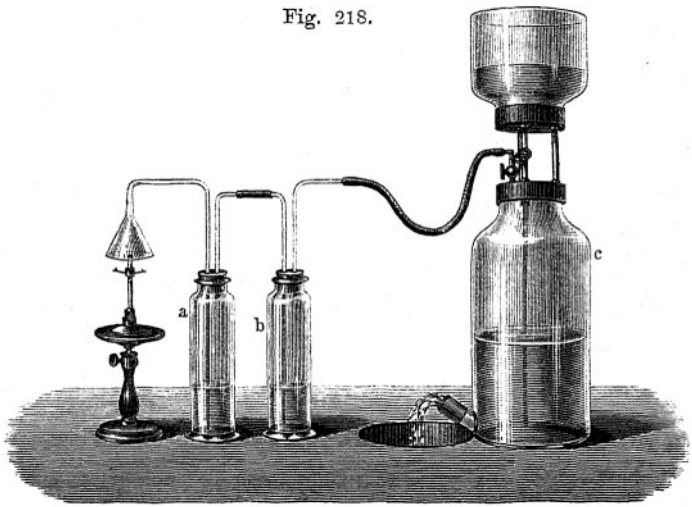
Sehr charakteristisch für Acetylen sind seine, meist explosiven, Metallderivate. Leitet man das Gas über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff, und es entstehen die Körper C_2HK und C_2K_2; beide sind schwarze Pulver, welche von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt werden unter Rückbildung von Acetylen. Eine ähnliche Calciumverbindung, C_2Ca, erhielt Wöhler, als er eine Legirung von Calcium und Zink mit Kohle zur Weissgluth erhitzte; dieselbe bildet mit Wasser Aetzkalk und Acetylen. Wird das Gas durch eine Lösung eines Cuprosalzes in Ammoniak geleitet, so entsteht ein dunkel-

blutrother Niederschlag von Acetylenkupfer, $C_2H_2Cu_2O$ [1]); diese Reaction ist so empfindlich, dass man damit $^1/_{200}$ mg Acetylen nachweisen kann (Berthelot).

Dieses Gas ist stets, aber nur in geringer Menge, im Leuchtgase enthalten und lässt sich durch Ueberführung in die Kupferverbindung quantitativ bestimmen.

Um die Bildung des Acetylens bei unvollständiger Verbrennung zu zeigen, bedient man sich ebenfalls dieser Reaction. Man verfährt dabei zweckmässig in der Art, dass man in einem grossen Bunsen'schen Brenner die Flamme zurückschlagen lässt, die unteren Oeffnungen fast vollständig verschliesst und, wenn das Gas voll ausströmt, einen trockenen, grossen Kolben so über die Brennerröhre hält, dass die obere Mündung sich etwas unter dem Mittelpunkte des Gefässes be-

Fig. 218.



findet. Nach einigen Minuten nimmt man den Kolben weg, giesst einige Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von Cuprochlorid, Cu_2Cl_2, hinein und schwenkt um, wobei sich die innere Oberfläche mit einem Ueberzuge der rothen Verbindung bedeckt.

Leitet man Acetylen in eine ammoniakalische Lösung eines Silbersalzes, so scheidet sich Acetylensilber, $C_2H_2Ag_2O$, als weisser Niederschlag aus. Dieser Körper, sowie die Kupferverbindung explodirt heftig beim Erwärmen und durch Stoss oder Schlag. Säuren entwickeln daraus reines Acetylen; man benutzt daher diese Verbindungen, um das Gas aus Gemischen abzuscheiden und chemisch rein zu erhalten:

$$C_2H_2Cu_2O + 2HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O.$$

[1]) Blochmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 274.

Eine einfache Methode, um sich Acetylen zu verschaffen, ist folgende. Ueber einem Bunsen'schen Brenner (Fig. 218, a. v. S.), in welchem die Flamme an der unteren Mündung brennt, bringt man einen Trichter an, der mit einem oder zwei Gefässen *a* und *b* verbunden ist, welche eine Lösung von Silbernitrat in Ammoniak enthalten, und lässt durch einen Aspirator die Verbrennungsgase durch die Flüssigkeit saugen. Aus dem so erhaltenen Niederschlage erhält man durch Zusatz von Salzsäure Acetylen, während das Chlorsilber, nachdem es wieder in Ammoniak gelöst ist, aufs Neue gebraucht werden kann.

Wenn die Kupferverbindung mit Zink und wässerigem Ammoniak zusammengebracht wird, so verbindet sich der freiwerdende Wasserstoff mit dem Acetylen, und es bildet sich Aethylen.

Bringt man reinen Platinschwamm in ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff, so findet ebenfalls Verbindung statt und es entstehen Aethylen und Aethan [1]).

Kohlenstoff und Chlor.

(499) Diese Elemente gehen unter keinen Umständen directe Vereinigung ein; aber durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe kann man Wasserstoff durch Chlor ersetzen; es findet eine Substitution statt. Aber nur in wenigen Fällen kann auf diese Weise aller Wasserstoff substituirt werden; es ist dieses nur bei den einfachen, unteren Gliedern der homologen Reihen möglich. So hat man bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas die folgenden Reactionen:

$$\underset{}{CH_4} + Cl_2 = \underset{\text{Monochlormethan}}{CH_3Cl} + HCl,$$

$$\underset{}{CH_3Cl} + Cl_2 = \underset{\text{Dichlormethan}}{CH_2Cl_2} + HCl,$$

$$\underset{}{CH_2Cl_2} + Cl_2 = \underset{\text{Trichlormethan}}{CHCl_3} + HCl,$$

$$\underset{}{CHCl_3} + Cl_2 = \underset{\text{Tetrachlormethan}}{CCl_4} + HCl.$$

Behandelt man die so erhaltene Verbindung mit Zink und Salzsäure, so ruft der freiwerdende Wasserstoff eine umgekehrte Substitution hervor:

$$CCl_4 + H_2 = CHCl_3 + HCl,$$
$$CHCl_3 + H_2 = CH_2Cl_2 + HCl,$$
$$CH_2Cl_2 + H_2 = CH_3Cl + HCl,$$
$$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl.$$

---

[1]) v. Wilde, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 353.

Brom bewirkt ebenfalls die Bildung von Substitutionsproducten; Jod dagegen kann nur auf indirectem Wege in Kohlenwasserstoffe eingeführt werden.

Alle hierher gehörigen Verbindungen finden sich im „organischen Theile“ dieses Lehrbuches.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff bildet zwei gasförmige Oxyde:
Kohlenstoffmonoxyd, CO; Kohlenstoffdioxyd, CO_2.

Kohlenstoffmonoxyd, CO.

Volumgewicht = 13,96.

(500) Diese Verbindung, welche gewöhnlich Kohlenoxyd genannt wird, wurde zuerst von Lassone durch Glühen von Zinkoxyd mit Kohle erhalten[1]); er fand, dass das so erhaltene, entzündliche Gas mit blauer Flamme brennt und, mit Luft gemischt, beim Anzünden nicht explodirt, wie die gewöhnlich brennbare Luft. Aber trotzdem wurde diese Luftart entweder mit dem Wasserstoff verwechselt, oder als ein Kohlenwasserstoff betrachtet, bis Priestley 1796 darauf aufmerksam machte, dass Hammerschlag (Eisenoxyd), mit wohl calcinirten Kohlen geglüht, brennbare Luft liefere, während nach Lavoisier's Theorie sich hierbei doch nur Kohlendioxyd bilden dürfe. Diese Thatsache widerlege das antiphlogistische System und bestätige seine Ansicht, dass Oxyde Wasser enthielten und brennbare Luft phlogistisirtes Wasser sei, und dieses werde ferner dadurch bewiesen, dass, wenn man Wasserdampf über glühende Kohlen leite, es zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. Dieser Einwurf kam den Anhängern Lavoisier's sehr ungelegen, da sie ihn nicht widerlegen konnten, sie nahmen an, auch in der am stärksten erhitzten Kohle sei noch Wasserstoff enthalten, was Priestley in seinem letzten Werke: „The doctrine of Phlogiston established“ 1800 überzeugend widerlegte.

In demselben Jahre beschäftigte sich Cruikshank mit diesem Gase, welches er durch Glühen von Kohle mit verschiedenen Metalloxyden erhielt, und schloss aus seinem verhältnissmässig hohen specifischen Gewichte, dass es kein Kohlenwasserstoff sein könne, wie Andere annahmen. Mit Sauerstoff verbrannt, lieferte es keine erhebliche Menge von Wasser, sondern nur Kohlendioxyd, und der dazu verbrauchte Sauerstoff betrug weniger, als der in dem gebildeten Dioxyd enthaltene ist, woraus er schloss, dass es eine Sauerstoff-

[1]) Mém. Paris. Acad. 1776.

verbindung sei, welche er *gaseous oxyde of carbon* oder Kohlenoxydgas nannte. Clément und Désormes bestätigten dann diese Resultate, bestimmten genauer die Zusammensetzung des Kohlenoxydes und fanden, dass es auch entsteht, wenn man Kohlendioxyd über glühende Kohlen leitet.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geschmackloses Gas, welches einen schwachen, eigenthümlichen Geruch besitzt und das specifische Gewicht 0,9678 hat (Cruikshank).

Es ist von Cailletet, Wroblewski und Olszewski zu einer Flüssigkeit verdichtet worden. Nach Letzterem ist sein kritischer Punkt — 139,5° und sein kritischer Druck 35,5 Atmosphären. Lässt man es durch plötzliche Aufhebung des Druckes im Vacuum rasch verdunsten, so erstarrt es bei — 211° zu einer schneeähnlichen Masse, deren Temperatur unter einem Drucke von 4 mm — 220,5° ist. Wird aber der Druck allmälig vermindert, so bildet sich eine compacte, undurchsichtige, und wenn man ihn so langsam aufhebt, dass nur Verdunstung an der Oberfläche stattfindet, eine durchsichtige Masse, welche unter dem Drucke einer Atmosphäre schmilzt und bei — 190° siedet[1]). In Wasser ist es nur wenig löslich; sein Absorptionscoëfficient ist nach Bunsen und Pauli:

$$c = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2.$$

In einer salzsauren oder ammoniakalischen Lösung von Cuprochlorid ist es dagegen sehr leicht löslich.

Es ist sehr leicht entzündlich und brennt mit einer schön blauen Flamme, welche man immer beobachtet, wenn grössere Mengen von glühenden Kohlen auf einander liegen.

Das Kohlenoxyd ist sehr giftig, da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet; kleine Thiere sterben darin augenblicklich, und wenn man kleine Mengen einathmet, erzeugt es sogleich Angstgefühl, Schwindel, klopfende Kopfschmerzen und Anwandlung zur Ohnmacht, und in grösserer Menge den Tod. Die Unglücksfälle, welche so häufig beim Gebrauche von Kohlenpfannen zur Zimmerheizung und beim unzeitigen Schliessen der Ofenklappen sich ereignen, werden durch dieses Gas hervorgerufen, auf dessen Schädlichkeit schon 1716 F. Hofmann aufmerksam machte in seinem „Bedenken von dem tödtlichen Dampfe der Holzkohlen".

In Vergiftungsfällen kann man das Kohlenoxyd durch den Spectralapparat nachweisen; gewöhnliches sauerstoffhaltiges Blut giebt nämlich zwei schwarze Absorptionsstreifen, welche, wenn man den Sauerstoff durch reducirende Körper, wie Schwefelammonium oder Zinndichlorid, wegnimmt, in ein einziges, breites Band übergehen, während das Spec-

[1]) Compt. rend. **99**, 706; ibid. **100**, 350; Monatsh. Chem. **6**, 204.

trum des Kohlenoxyd-Hämoglobins, das dem der Sauerstoffverbindung sehr ähnlich ist, von reducirenden Körpern nicht verändert wird.

(501) Kohlenoxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Es bildet sich, wenn man Zinkoxyd, Eisenoxyd, Braunstein und viele andere Oxyde mit Kohle glüht, oder wenn man Kreide (Calciumcarbonat) und andere Carbonate mit Zink oder Eisenfeile erhitzt; diese zwei Bildungsweisen werden durch folgende Gleichungen erklärt:

$$ZnO + C = Zn + CO,$$
$$CaCO_3 + Zn = CaO + ZnO + CO.$$

Man erhält es auch leicht, wenn man Kohlendioxyd über erhitzten Zinkstaub leitet[1]):

$$CO_2 + Zn = CO + ZnO.$$

Wird Kohlendioxyd über in einer langen, glühenden Röhre enthaltene Holzkohle geleitet, so entsteht es zu Folge der Gleichung:

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Erhitzt man Oxalsäure oder ein Oxalat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:

$$C_2O_4H_2 = H_2O + CO + CO_2.$$

Das Kohlendioxyd lässt sich leicht entfernen, indem man das Gasgemisch entweder durch Natronlauge leitet oder über natronhaltigem Wasser auffängt.

Reines Kohlenoxyd bildet sich, wenn man Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Umgekehrt kann man Kohlenoxyd wieder in Ameisensäure verwandeln, wenn man es mit Aetzkali erhitzt, wobei ameisensaures Kalium entsteht (Berthelot):

$$CO + \begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} CO\,H \\ K \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Gewöhnlich stellt man sich das reine Gas dar durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) mit der acht- bis zehnfachen Menge von Schwefelsäure, wobei sich Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Eisensulfat bilden[2]):

$$K_4FeC_6N_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4.$$

---

[1]) Noack, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 75; Jahn, ibid. **16**, 308. — [2]) Fownes, Phil. Mag. **24**, 21.

Das in der Gleichung auftretende Wasser wird theils vom Blutlaugensalz geliefert, welches mit drei Molekeln Wasser krystallisirt, und stammt theilweise aus der gewöhnlichen, käuflichen Schwefelsäure. Nach Grimm und Ramdohr entwickeln sich zuerst Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, und dann das reine Gas [1]).

Ein Gemisch von vollkommen trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff explodirt nicht, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen lässt, wohl aber, wenn eine kleine Menge Wasserdampf vorhanden ist. Dixon erklärt dieses dadurch, dass letztere mit dem Kohlenoxyd sich in Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzte, letzterer dann wieder sich mit Sauerstoff zu Wasser verbände und sich die Reaction in der Weise vollende [2]).

Wird Kohle in Sauerstoffgas oder Luft verbrannt, so entsteht Kohlendioxydgas. Entfernt man indess die letzten Spuren von Wasser in dem Gase als in der Kohle selbst, so kann man die Kohle ungefähr bis zur Rothgluth ohne Lichterscheinung erhitzen und es bildet sich alsdann ausschliesslich Kohlenoxydgas [3]). Letzteres Gas entsteht auch reichlich durch Erhitzen der Kohle in der Luft bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Diese Thatsachen sprechen dafür, dass das erste Product der Verbrennung der Kohle Kohlenoxyd ist, welches durch den Sauerstoff des anwesenden Wasserdampfes zu Kohlendioxyd oxydirt wird. Kohlenoxyd verbindet sich direct mit Nickel und Eisen zu Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, und Eisencarbonyl, $Fe(CO)_4$, welche beim Erhitzen in Metall und Kohlenoxyd zerfallen [4]). Diese Verbindungen sollen im zweiten Bande näher beschrieben werden.

Kohlenoxychlorid oder Carbonylchlorid, $COCl_2$.

$$O{=}C{<}^{Cl}_{Cl}.$$

Volumgewicht des Dampfes = 49,33.

(502) Wenn man gleiche Raumtheile von trockenem Chlor und Kohlenoxyd im Dunklen mischt, so findet keine Einwirkung statt; setzt man aber das Gemisch dem Lichte aus, so verbinden sich die Gase, besonders rasch im Sonnenlichte. J. Davy, welcher diese Verbindung 1811 entdeckte, nannte sie daher Phosgene (φῶς, Licht, γεννάω, ich erzeuge).

Das Carbonylchlorid ist bei der mittleren Temperatur gasförmig, besitzt einen eigenthümlichen, unangenehm erstickenden Geruch und hat das specifische Gewicht 3,4604 (Thomson). Bei einer niedrigen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 127. — [2]) Jahresber. Chem. 1882, S. 249. — [3]) Baker, Journ. Chem. Soc. 1885, S. 749; Phil. Trans. 1885, S. 571. — [4]) Journ. Chem. Soc. 1890, S. 749, 1090; Compt. rend. **113**, 679; Proc. Chem. Soc. 1891, S. 126.

Temperatur verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei + 8° siedet[1]) und bei 0° das specifische Gewicht 1,432 hat. Von Wasser wird es in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Zur Darstellung von reinem Chlorkohlenoxyd eignet sich am besten die Methode von Wilm und Wischin[2]). In grosse, etwa zehn Liter haltende, weisse Glasballons lässt man die trockenen Gase in annähernd gleich starkem Strome einfliessen und leitet dann das Gemisch in einen zweiten Ballon, der, wie der erste, dem Sonnenlichte ausgesetzt ist. Am besten wendet man einen kleinen Ueberschuss von Chlor an, welchen man dadurch entfernt, dass man das Product durch eine mit Antimonstückchen gefüllte Röhre leitet; das so gereinigte Gas kann man dann in einer durch Eis oder eine Kältemischung abgekühlten Röhre verdichten.

Noch leichter entsteht es, wenn man das Gemisch der Gase im zerstreuten Tageslichte durch eine mit Stückchen von Knochenkohle gefüllte Röhre leitet, wobei sich so viel Wärme entwickelt, dass man abkühlen muss[3]). Man stellt es auf diese Weise im Grossen dar und verdichtet es in eisernen Gefässen, wie sie zur Aufbewahrung von Stickstoffmonoxyd benutzt werden (§. 314, S. 490). Es findet Verwendung in der Darstellung gewisser Kohlentheerfarbstoffe.

Kohlenoxychlorid bildet sich auch, wenn man eine Mischung von 20 Theilen Trichlormethan (Chloroform) mit 400 Theilen Schwefelsäure und 50 Theilen Kaliumdichromat auf dem Wasserbade erwärmt (Emmerling und Lengyel):

$$2CHCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 5H_2SO_4 = 2COCl_2 + 2KHSO_4 + Cr_2(SO_3)_4 + Cl_2 + 5H_2O.$$

Der grosse Ueberschuss von Schwefelsäure ist erforderlich, um das gebildete Wasser zurückzuhalten; das Chlor lässt sich leicht durch metallisches Antimon entfernen, aber nicht Dämpfe von Chloroform und Kohlendioxyd, welche dem Gase stets beigemischt sind.

Diese Darstellungsweise eignet sich aber sehr gut, um die Eigenschaften des Chlorkohlenoxydes in der Vorlesung zu zeigen.

Kohlenoxybromid, $COBr_2$. Setzt man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Bromdampf dem Lichte aus; so blasst die Farbe allmälig ab; aber selbst nach Jahren behält das so erhaltene Gas eine gelbliche Farbe. Kali zersetzt es unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliumbromid[4]).

---

[1]) Emmerling und Lengyel, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 101. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 150. — [3]) Paternò, Gazz. chim. ital. 8, 233; Jahresber. Chem. 1878, S. 228. — [4]) Schiel, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 311.

Kohlenstoffdioxyd, CO_2. O=C=O.

Volumgewicht = 21,945.

(503) Dieses Gas gehört zur Classe der säurebildenden Oxyde, welche früher Säuren genannt wurden, und wird daher noch vielfach als Kohlensäure bezeichnet. In der geschichtlichen Einleitung ist erwähnt worden, dass v. Helmont es zuerst von der gewöhnlichen Luft unterschied und als *gas sylvestre* bezeichnete. Er erhielt es durch Einwirkung von Säuren auf alkalische und kalkige Substanzen und zeigte, dass es beim Verbrennen von Kohlen, bei der Gährung und Fäulniss entsteht. Es ist in allen als „Säuerlinge" bezeichneten Mineralwässern enthalten und kommt in der Hundsgrotte bei Neapel und an anderen Orten vor. Als Eigenschaften giebt er an, dass es auf Thiere erstickend und auf Flammen verlöschend wirkt.

Weitere Beobachtungen über das in den Säuerlingen enthaltene Gas macht Fr. Hoffmann, welcher angiebt, dass es sich daraus manchmal so heftig in Blasen entwickelt, dass, wenn man das Wasser in Gefässe einschliesst, es dieselben zersprengt; er fand ferner, dass der *Spiritus mineralis* blaue Pflanzenfarben röthet und hielt ihn daher für eine schwache Säure. Obgleich sich dann noch andere Chemiker mit dieser Luftart beschäftigten, so wurde sie doch in der Regel für gewöhnliche Luft gehalten, bis Black zeigte, dass sie davon ganz verschieden ist und die Eigenthümlichkeit hat, in den milden Alkalien im festen Zustande gebunden oder fixirt zu sein, weshalb er sie fixe Luft nannte. Bergman gab dann 1774 eine vollständige Geschichte dieser Luftart, welcher er, ihrer sauren Eigenschaften und ihres Vorkommens in der Atmosphäre wegen, welches er nachwies, den Namen Luftsäure gab. Ihre chemische Natur wurde von Lavoisier erkannt; er fand, dass, während Quecksilberoxyd für sich erhitzt reinen Sauerstoff ausgiebt, es mit Kohle geglüht fixe Luft entwickelt, welche folglich ein Oxyd der Kohle ist.

(504) Das Kohlendioxyd ist ein in der Natur weit verbreiteter Körper. Wie schon früher erwähnt worden ist (§. 339, S. 576), bildet es einen kleinen, aber constanten und wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre; ferner ist es stets im Boden enthalten, da es ein Hauptproduct der Fäulniss und Verwesung aller organischen Gebilde ist; aus dem Boden wird es vom Quellwasser aufgenommen, das hauptsächlich ihm seinen erfrischenden Geschmack verdankt. In grösseren Mengen kommt es in den Mineralwässern vor, welche „Säuerlinge" genannt werden (§. 163), und in vulcanischen Gegenden strömt es massenhaft aus Bodenspalten aus, wie in den alten Kratern der Eifel und bei Brohl am Rhein, so wie bei Vichy und Hauterive, wo das Gas zur Fabrikation von Bleiweiss benutzt wird. Besonders bekannt sind

das Giftthal auf Java, welches ebenfalls ein alter Krater ist, und die Hundsgrotte bei Neapel, welche ihren Namen davon erhalten hat, dass das schwere Gas, das aus dem Boden ausströmt, fortwährend durch die nur wenig höher gelegene Oeffnung abfliesst, so dass ein Mensch getrost hineingehen kann, ohne von dem Gase belästigt zu werden, während Hunde oder andere kleine Thiere, wenn sie in die nur den Boden bedeckende Gasschicht kommen, ersticken.

Das in der Atmosphäre enthaltene Kohlendioxyd stammt von verschiedenen Quellen her; es bildet sich bei der Athmung von Menschen und Thieren, sowie bei der Verbrennung, Fäulniss und Verwesung organischer Körper und findet sich daher auch häufig in alten Brunnen, Bergwerken u. s. w. Wie schon erwähnt worden ist, schwankt seine Menge zwischen sehr engen Grenzen und beträgt im Mittel 4 Raumtheile in 10000 Raumtheilen Luft. Der Grund, dass es sich darin nicht anhäuft, ist darin zu suchen, dass die Pflanzen Kohlendioxyd durch ihre Blätter aufnehmen und im Lichte Sauerstoff wieder abgeben, während der Kohlenstoff zum Aufbau des Pflanzenkörpers dient (Saussure).

Das Kohlendioxyd ist ein säurebildendes Oxyd und bildet mit Basen Salze, welche kohlensaure Salze oder Carbonate genannt werden, und von denen viele in der Natur als Mineralien vorkommen. Unter diesen ist besonders das Calciumcarbonat, $CaCO_3$, zu erwähnen, das krystallisirt als Kalkspath und Aragonit auftritt und in mehr oder weniger krystallinischem Zustande als Marmor und Kalkstein vorkommt. Calciumcarbonat bildet auch den Hauptbestandtheil der Eierschalen, sowie der Muschelschalen und der Schalen anderer niederer Thiere, wie Foraminiferen, deren Ueberreste sich in mächtigen Schichten als Muschelkalk und Kreide finden. Magnesiumcalciumcarbonat bildet die ebenfalls in grossen Massen auftretende Felsart Dolomit. Von anderen natürlichen Carbonaten mögen noch erwähnt werden: Magnesit, $MgCO_3$, Eisenspath, $(FeMnCaMg)CO_3$, Zinkspath, $ZnCO_3$, Witherit, $BaCO_3$, und Strontianit, $SrCO_3$.

(505) Um Kohlendioxyd darzustellen, bringt man ein Carbonat (Marmor, Kreide) in eine Gasentwickelungsflasche und setzt verdünnte Salzsäure hinzu, worauf sich das Gas unter Aufbrausen entwickelt:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Das so erhaltene Gas enthält stets Salzsäuredämpfe, von welchen man es befreien kann, indem man es durch eine Lösung von Natriumhydrocarbonat, $NaHCO_3$, leitet. Um einen regelmässigen Gasstrom zu erhalten, kann man den Apparat benutzen, welcher zur Darstellung des Schwefelwasserstoffes dient (§. 204, S. 349), oder man kann auch Kreide mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen und etwas Wasser zusetzen, worauf sich ebenfalls das Gas in einem andauernden Strome entwickelt:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + CaSO_4 + H_2O.$$

Das aus Kreide entwickelte Gas besitzt gewöhnlich einen eigenthümlichen Geruch, der von flüchtiger, organischer Materie herrührt, welche stets in der Kreide enthalten ist. Ein sehr reines Gas erhält man, wenn man Natriumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natrium-sulfat}} + H_2O.$$

Im Grossen stellt man Kohlendioxyd, welches zur Fabrikation des Natriumhydrocarbonats (doppeltkohlensaures Natrium), des Bleiweisses u. s. w. gebraucht wird, entweder durch Brennen von Kalkstein oder Verbrennen von Kohle dar.

(506) Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, welches schwach stechend riecht und säuerlich schmeckt. Es unterhält weder Athmung noch Verbrennung; eine Flamme erlischt daher darin augenblicklich und Thiere erleiden den Tod der Erstickung; dabei ist es nicht giftig, was schon daraus hervorgeht, dass es sich fortwährend in unseren Lungen entwickelt; es wirkt nur tödtlich, weil es keinen freien Sauerstoff enthält. Nach Berzelius kann gewöhnliche Luft $^1/_{20}$ ihres Volums Kohlendioxyd enthalten, ohne eine merklich schädliche Wirkung auszuüben. In Räumen, wo sich viele Menschen aufhalten, ist die Menge des Kohlendioxydes natürlich viel beträchtlicher als in freier Luft; das bedrückende Gefühl, welches man in solcher Luft bald empfindet, rührt aber nicht von diesem Gase her, sondern von flüchtigen, organischen Stoffen, die sich durch ihren unangenehmen Geruch kundgeben, wenn man aus frischer Luft in solche Räumlichkeit kommt. Dieselben sind Auswurfstoffe unseres Organismus und wirken schädlich, wenn sie durch die Lungen wieder in denselben gelangen.

Das Kohlendioxyd hat das specifische Gewicht 1,5241 (Regnault) und lässt sich daher wie Wasser aus einem Gefässe in ein anderes giessen. Dass das Gas eingeflossen ist, lässt sich leicht mit einer brennenden Kerze zeigen, welche darin erlischt, oder man bringt eine Maus in einen mit Luft gefüllten Cylinder und giesst dann Kohlendioxyd ein, worauf das Thier unter Zuckungen stirbt. Lässt man das Gas auf eine brennende Kerze fliessen, so verlöscht dieselbe augenblicklich; die Schwere des Gases lässt sich auch durch den in §. 1 beschriebenen Versuch zeigen.

(507) Wenn Kohlenstoff zu Dioxyd verbrennt, so beträgt das Volum des gebildeten Gases eben so viel als das des verbrauchten Sauerstoffes:

$$C + \underbrace{O_2}_{1\text{ Vol.}} = \underbrace{CO_2}_{1\text{ Vol.}},$$

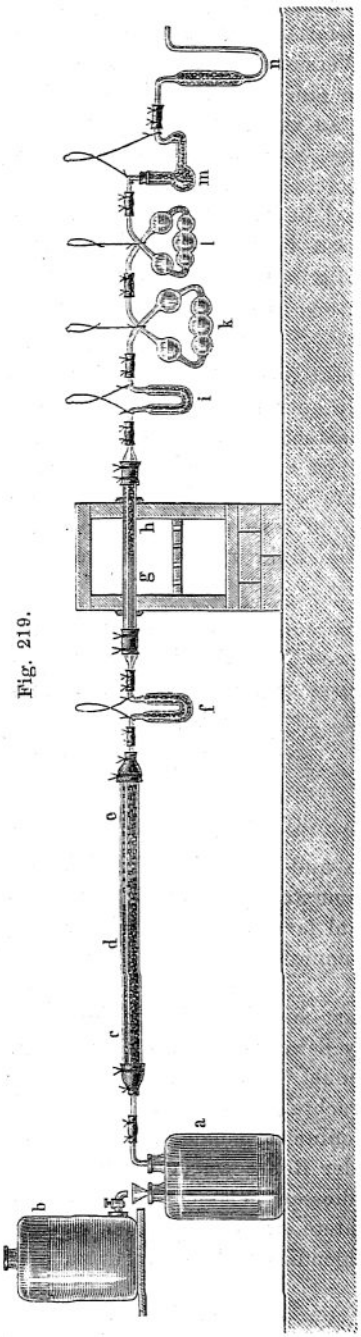


Fig. 219.

was man leicht mit dem schon beschriebenen Apparate (Fig. 35) zeigen kann, wenn man in das Verbrennungslöffelchen statt Schwefel ein Stückchen frisch ausgeglühter Holzkohle legt. Da nun aus dem specifischen Gewichte des Gases sich sein Moleculargewicht zu 43,9 berechnet und in demselben zwei Atome Sauerstoff, wie obiger Versuch zeigt, enthalten sind, so folgt, dass seine Molecularformel CO_2 ist. Dumas und Stas haben diese Zusammensetzung durch ihre Analysen bestätigt und dabei zugleich das Atomgewicht des Kohlenstoffes genau festgestellt.

Zu diesem Zwecke benutzten sie den Apparat, der in Fig. 219 dargestellt ist, und in welchem sie Diamant und gereinigten Graphit in reinem Sauerstoff verbrannten, das gebildete Kohlendioxyd vollständig durch Kalilauge absorbirten und dann aus dessen Gewicht, sowie aus dem des verbrannten Kohlenstoffes, die Zusammensetzung des Kohlenstoffes berechneten.

Vor allem war zur Erlangung genauer Resultate nöthig, den benutzten Sauerstoff frei von jeder Spur Kohlendioxyd zu haben. Das Gas wurde deshalb in einer grossen, zweihalsigen Flasche *a* über alkalischem Wasser aufgefangen und während des Versuches daraus durch das in *b* enthaltene ebenfalls mit Kalilauge versetzte Wasser verdrängt. Es ging dann durch eine lange, weite Röhre, welche bei *c* mit starker Kalilauge angefeuchteten Bimsstein enthielt, bei *d* Stückchen von festem Aetzkali und bei *e* mit Schwefelsäure angefeuchtete Glasscherben. Um sicher zu

sein, dass es absolut trocken war, wurde es zunächst durch die U-Röhre *f* geleitet, welche mit, mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt war und die vor und nach dem Versuche gewogen wurde. Der reine, trockene Sauerstoff trat dann in eine zur Rothgluth erhitzte Porcellanröhre ein, in welcher sich die zu verbrennende Substanz bei *g* in einem Platinschiffchen befand, welches nach dem Versuche wieder genau gewogen wurde, weil auch der reinste Diamant und Graphit stets eine Spur von Asche hinterlassen, die natürlich von dem Gesammtgewichte der Substanz in Abzug zu bringen war. Das andere Ende der Röhre enthielt bei *h* vollständig oxydirte Kupferdrehspäne, welche dazu bestimmt waren, alles etwa gebildete Kohlenoxyd zu Dioxyd zu oxydiren.

Das Kohlendioxyd ging dann zunächst durch die Röhre *i*, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthielt, und dann wurde es in den beiden Liebig'schen Kaliapparaten *k* und *l* absorbirt. Um sicher zu sein, dass es vollständig absorbirt wurde, und zu verhindern, dass feuchte Luft aus dem Kaliapparate entwich, hatte der überschüssige Sauerstoff noch die Röhren *m* und *n* zu passiren, von denen die erstere mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein und die andere festes Aetzkali enthielt.

Auf diese Weise wurden neun Verbrennungen von natürlichem, vier von künstlichem Graphit und fünf von Diamant ausgeführt. Als Mittel sehr übereinstimmender Ergebnisse wurden gefunden, dass 800 Theile Sauerstoff sich verbinden mit:

Natürlichem Graphit . . .	299,94	Theilen,
Künstlichem Graphit . . .	299,95	„
Diamant	300,02	„

Das Mittel daraus ist 299,97 Theile, und es vereinigen sich daher 2 Atome oder 31,92 Gewichtstheile Sauerstoff mit 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff. Genau dieselbe Zahl fand Roscoe bei der Verbrennung von Diamanten aus der Capcolonie [1]).

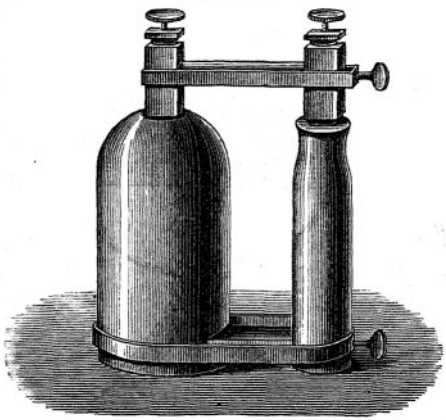
(508) Durch Druck oder Kälte lässt sich das Kohlendioxyd zu einer Flüssigkeit verdichten. Faraday bewerkstelligte dieses zuerst, indem er in den zugeschmolzenen Schenkel seiner Verdichtungsröhre (Fig. 14, S. 63) etwas Schwefelsäure brachte, darüber ein Platinblech schob, auf das er Stückchen von Ammoniumcarbonat legte und dann zuschmolz. Durch vorsichtiges Neigen der Röhre wurde die Schwefelsäure sehr allmälig zu dem Carbonat fliessen gelassen, und das dadurch freiwerdende Kohlendioxyd verdichtete sich durch seinen eigenen Druck. Das so dargestellte flüssige Kohlendioxyd kann nicht zu wei-

[1]) Compt. rend. 94, 1180.

teren Versuchen benutzt werden, da beim Oeffnen der Röhre dieselbe fast immer unter heftiger Explosion zerschmettert wird. Dagegen hat Gore gezeigt, dass man es auch in mit Guttaperchastopfen verschlossenen Glasröhren leicht und gefahrlos verdichten und die Flüssigkeit auf andere Körper einwirken lassen kann [1]).

Um Kohlendioxyd in grösseren Mengen zu verflüssigen, construirte Thilorier einen Apparat, welcher aus einem luftdicht verschliessbaren, starken, gusseisernen Cylinder bestand, in den er Natriumbicarbonat und Schwefelsäure brachte und das Gas durch seinen eigenen Druck in einen ähnlichen Cylinder überdestillirte. Wegen der Sprödigkeit und häufig ungleichmässigen Beschaffenheit des Gusseisens drängte sich bald die Befürchtung auf, dass bei dem enormen Gasdruck die Cylinder zerspringen möchten, und Hare schlug vor, den Apparat aus Schmiedeeisen herzustellen. Nicht lange nachher trat der vorausgesagte Fall ein; der erste Cylinder explodirte mit furchtbarer Heftigkeit, und ein junger Chemiker, Herwey, verlor dabei sein Leben. Der schmiedeeiserne Apparat, welcher von nun an benutzt wurde und der in Fig. 220 dargestellt ist, ist später von Mareska [2]) und Donny wesentlich verbessert worden, indem sie Bleicylinder anwenden, welche von Kupfercylindern umgeben sind, die mit starken Bändern von Schmiedeeisen noch gestärkt werden (Fig. 221, a. f. S.). Um flüssiges Kohlendioxyd mit einem dieser Apparate darzustellen, bringt man in den Generator *A* die erforderliche Menge Natriumhydrocarbonat und die zur Zersetzung nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure in den schmalen Kupfercylinder, schraubt zu und neigt den Apparat allmälig, so dass die Säure langsam mit dem Carbonat in Berührung kommt. Um das nach der Zersetzung im Generator enthaltene Kohlendioxyd in den Recipienten *B* überzuführen, schraubt man denselben an und öffnet die Hähne, worauf das flüssige Dioxyd bald überdestillirt, da der Recipient viel kühler ist, als der Generator, welcher durch die darin stattgefundene Zersetzung erwärmt worden ist. Durch Wiederholung dieser Operation kann man sich leicht eine grössere Menge flüssigen Kohlen-

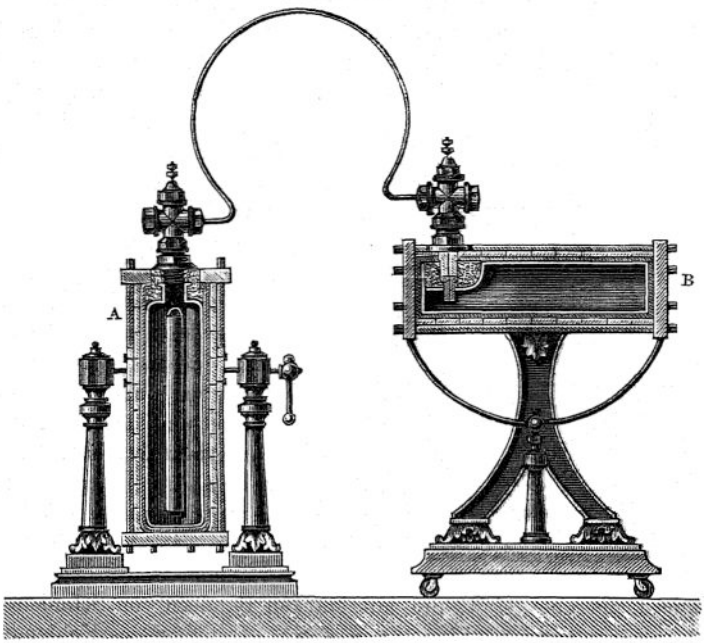
Fig. 220.



[1]) Proc. Roy. Soc. **11**, 85. — [2]) Mém. cour. et Mém. Savants étrang. Acad. Roy. Bruxelles **18**.

dioxydes verschaffen, welches man zu Vorlesungszwecken vielfach in dem von Natterer[1]) erfundenen Apparate darstellt. Das Kohlendioxyd, welches man aus Natriumhydrocarbonat und verdünnter Schwefelsäure darstellt[2]), wird mit einer Druckpumpe in eine mit einem Ventil und einem Hahn versehene, starke, schmiedeeiserne Flasche *g* (Fig. 222, a. f. S.) eingepumpt, nachdem man zuerst die Luft durch das Gas daraus verdrängt hat. Dieselbe wird während des Einpumpens durch eine Kältemischung abgekühlt.

Fig. 221.



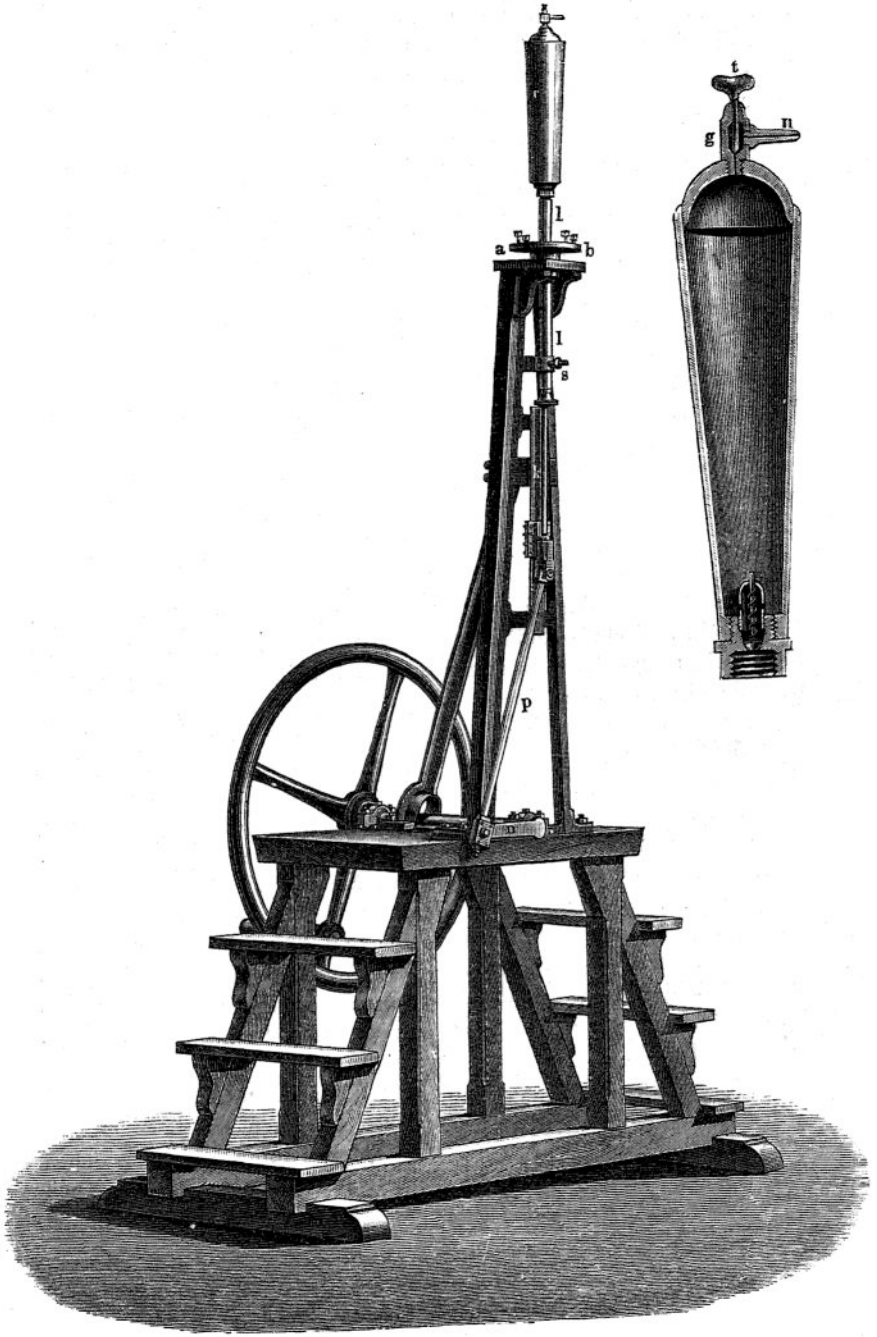
Gegenwärtig wird das Kohlendioxyd an den Orten seines Vorkommens in grossen Mengen condensirt und in schmiedeeiserne, mit Ventil versehene Cylinder in den Handel gebracht. Die flüssige Kohlensäure findet ausgedehnte technische Verwendung, beispielsweise als Betriebskraft, zum Giessen von Stahl unter hohem Drucke, zum Ablösen der Ringe von defecten Geschützrohren, zur Darstellung von Eis und dergleichen mehr.

Kohlendioxyd verflüssigt sich auch bei 0^0 unter einem Drucke von 36 Atmosphären; bei steigender Temperatur ist natürlich ein höherer

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 35, 169. — [2]) Salzsäure oder Salpetersäure darf man dazu nicht anwenden, da sonst Dämpfe derselben in die eiserne Verdichtungsflasche gelangen und dieselbe angreifen.

Fig. 222.



Druck dazu erforderlich, bis zu 30,92°, über den hinaus es überhaupt nicht mehr verflüssigt werden kann.

Das flüssige Kohlendioxyd ist farblos und dünnflüssig wie Wasser, in welchem es sich nur wenig auflöst, sondern damit zusammengebracht, darauf schwimmt. Sein specifisches Gewicht ist 0,9951 bei — 10°, 0,9470 bei 0° und 0,8266 bei + 20[1]).

Diese Zahlen zeigen, dass es sich durch Wärme stärker ausdehnt als Gase und überhaupt irgend ein anderer Körper. Der Siedepunkt des flüssigen Kohlendioxydes ist — 78,2° unter dem Drucke von 760 mm und seine Tension bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur	Druck in Millimetern Quecksilber
— 25°	13007,02
— 15°	17582,48
— 5°	23441,34
+ 5°	30753,80
+ 15°	39646,86
+ 25°	50207,32
+ 35°	62447,30
+ 45°	76314,60

Das flüssige Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität, ein schlechtes Auflösungsmittel für die meisten Substanzen, es röthet nicht trockenes Lackmus und hat überhaupt wenig hervortretende Eigenschaften (Gore).

(509) Wenn man den Hahn eines Gefässes, welches flüssiges Kohlendioxyd enthält, öffnet, so wird durch die rasche Verdampfung so viel Wärme gebunden, dass ein Theil erstarrt und in der Form von weissen Schneeflocken niederfällt (Thilorier). Um grössere Mengen davon zu erhalten, benutzt man den von Natterer erdachten Apparat, Fig. 223 (a. f. S.), der aus zwei Messingcylindern besteht, die in einander gesteckt werden und deren Wölbungen mit feinen Löchern versehen sind. Man lässt das flüssige Kohlendioxyd langsam durch die Röhre *d* einfliessen, wobei ein Theil rasch verdampft und durch die feinen Löcher aus den Handhaben entweicht, während das festgewordene zurückbleibt.

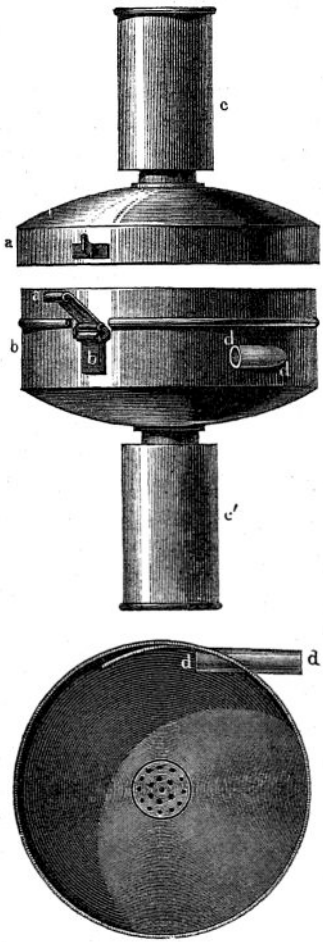
Statt dieses Apparates kann man einfacher einen aus glattem Wollentuch hergestellten, conischen Beutel benutzen, welcher sich, wie ein Tabacksbeutel, mittelst einer eingenähten Schnur zusammenziehen lässt. Lässt man Kohlendioxyd einströmen, so entweicht ein Theil durch die Poren, während ein anderer erstarrt und sich im Beutel ansammelt (Landolt).

---

[1]) Andréeff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 1.

Das so erhaltene feste Kohlendioxyd ist sehr locker, lässt sich wie Schnee zusammenballen, verflüchtigt sich weniger rasch als das flüssige Dioxyd, da es kälter als dieses ist und ausser der Verdampfungswärme auch noch die zur Verflüssigung nöthige Wärme aufnehmen muss. Trotz seiner niedrigen Temperatur kann man es in die Hand nehmen, da das sich fortwährend entwickelnde Gas eine Schicht erzeugt, welche verhindert, dass der feste Theil mit der Haut in innige Berührung kommt, und berührt man es auf einer glatten Fläche mit dem Finger, so gleitet es rasch weg, als wie vom Winde getragen. Presst man es auf die Haut, so entsteht ein brennender Schmerz und eine weisse Blase, wie sie glühendes Eisen erzeugt.

Fig. 223.



Man kann dasselbe in hölzernen Formen stark zusammenpressen und erhält so Cylinder, welche das Aussehen von Schreibkreide und das specifische Gewicht 2 haben. Sie halten sich mehrere Stunden an der Luft (Landolt).

Mischt man festes Kohlendioxyd mit Aether und bringt das Gemenge unter die Luftpumpe, so sinkt die Temperatur auf -110^0, und bringt man eine Röhre mit flüssigem Kohlendioxyd hinein, so erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse (Faraday).

Lässt man flüssiges Ammoniak über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verdampfen, so wird so viel Kälte erzeugt, dass gasförmiges Kohlendioxyd sich verflüssigt, während, wenn man es zugleich einem Drucke von drei bis vier Atmosphären aussetzt, es erstarrt; die so erhaltene durchsichtige Masse theilt sich beim Zerdrücken mit einem Glasstabe in würfelförmige Krystalle[1]).

Sehr eigenthümlich ist, dass das feste Kohlendioxyd schon bei -65^0 schmilzt (Mitchell), also bei einer weit über seinem Siedepunkt liegenden Temperatur oder der, wo die Tension seines Gases

[1]) Loir und Brion, Compt rend. 52, 748.

gleich dem Drucke einer Atmosphäre ist. Sein Erstarrungspunkt ist bis jetzt nicht bestimmt worden.

(510) Wie schon in dem Capitel über die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes (§. 21, S. 61) erwähnt wurde, existirt für ein jedes Gas eine gewisse Temperatur, oberhalb welcher es auch durch den stärksten Druck nicht in den Zustand übergeführt werden kann, den man den flüssigen nennt. Diese Temperaturgrenze, welche Andrews den kritischen Punkt nennt, ist für Kohlendioxyd 30,92°; um denselben festzustellen, benutzt er den Apparat, der in Fig. 224 im Durchschnitt dargestellt ist. Das trockene Gas befindet sich in einer Glasröhre *ab* und ist bei *c* durch eine kleine Quecksilbersäule abgesperrt; die Röhre ist luftdicht in das massive, aus Messing bestehende Endstück *d* eingekittet, und dasselbe durch Bolzen mit einer starken Kupferröhre verbunden, an deren unterem Ende ein ähnliches Endstück, das eine feine und sehr starke Schraube trägt, ebenso befestigt ist. Um einen vollständig luftdichten Verschluss herzustellen, liegen zwischen den Flantschen der Röhre und den Endstücken lederne Stossscheiben. Die Kupferröhre ist vollständig mit Wasser angefüllt und der Druck wird durch Andrehen der Schraube erzeugt, welche einen Druck von 400 Atmosphären aushält.

Fig. 224.

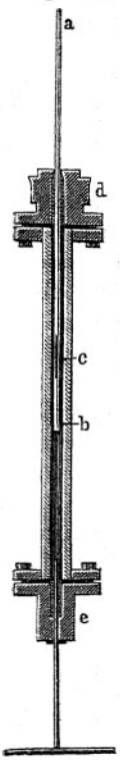
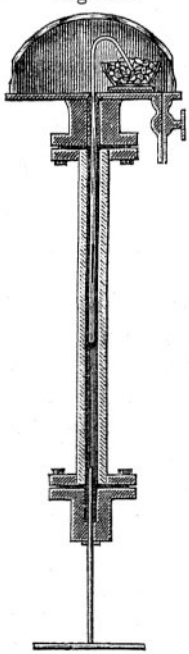


Fig. 225.



Das Capillarende der Glasröhre, in welcher das comprimirte Gas enthalten ist, kann mit einem Glascylinder umringt werden, den man mit Wasser von bestimmter Temperatur füllt.

Wird nun die Schraube angezogen bei einer Temperatur, die unterhalb des kritischen Punktes liegt, so bildet sich, wenn ein gewisser Druck erreicht ist, flüssiges Dioxyd, das man scharf von dem darüber befindlichen Gase unterscheiden kann. Arbeitet man aber über 30,92°, so erscheint keine Flüssigkeit, selbst wenn man den Druck auf 150 Atmosphären steigert; das Volum nimmt ganz allmälig und stetig ab, ohne dass man sonst eine Veränderung wahrnimmt, und lässt man nun auf die gewöhnliche Temperatur erkalten, so tritt auch keine wahrnehmbare Aenderung ein; die Röhre erscheint so leer

wie im Anfange des Versuches, trotzdem dass sie mit flüssigem Dioxyd gefüllt ist, welches nur nachweisbar ist dadurch, dass man den Druck vermindert; das Dioxyd kommt dann ins Sieden, und es bilden sich wieder zwei verschiedene Schichten. Fig. 225 ist eine andere Modification des Apparates; die Capillarröhre ist umgebogen, um sie in eine Kältemischung tauchen zu können, welche sich unter dem Recipienten einer Luftpumpe befindet, um so die gleichzeitige Wirkung von Kälte und Druck auf Gase studiren zu können.

(511) Das Kohlendioxyd ist ein sehr beständiger Körper und erfordert zu seiner Zersetzung eine sehr hohe Temperatur. Leitet man es durch eine mit Porcellanstückchen gefüllte und auf 1200° bis 1300° erhitzte Porcellanröhre, so zerfällt es in Kohlenoxyd und Sauerstoff (Deville). Dieselbe Zersetzung bewirkt der elektrische Funken (Dalton, Henry); auf diese Weise wird aber nur ein kleiner Theil des Gases zersetzt, da, sowie sich eine gewisse Menge Sauerstoff gebildet hat, derselbe sich theilweise wieder mit dem Kohlenoxyd vereinigt. Sind aber Wasserstoff, Quecksilber oder andere oxydirbare Körper vorhanden, so bilden sich grössere Mengen von Kohlenoxyd (Saussure), und wenn man den freiwerdenden Sauerstoff durch Phosphor wegnimmt, so findet zuletzt vollständige Zersetzung statt (Deville). Am besten zeigt man diese Zersetzung, indem man in einem mit dem Gase gefüllten Gefässe zwischen Kohlepolen den elektrischen Flammenbogen erzeugt; man erhält rasch reines Kohlenoxyd, dessen Volum genau das Doppelte des angewandten Dioxydes ist (Buff und Hofmann):

$$\underbrace{CO_2}_{1\text{ Vol.}} + C = \underbrace{2\,CO.}_{2\text{ Vol.}}$$

Leitet man Kohlendioxyd über erhitztes Kalium oder Natrium, so bilden sich deren Carbonate, und Kohle scheidet sich aus:

$$3\,CO_2 + 2\,K_2 = 2\,K_2CO_3 + C.$$

Das flüssige Kohlendioxyd wird auch durch diese Metalle angegriffen (Gore).

Das Kohlendioxyd ist in Wasser löslich; seine Löslichkeit wird durch folgende Formel ausgedrückt (Bunsen und Pauli):

$$c = 1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2.$$

Ein Raumtheil Wasser löst daher bei:

0°	1,7967	Raumtheile,
5°	1,3497	„
10°	1,1847	„
15°	1,0020	„
20°	0,9014	„

In Alkohol ist es leichter löslich; solcher vom specifischen Gewichte 0,792 bei 20° löst es zu Folge der Gleichung:

$$c = 4{,}32955 - 0{,}09395\,t + 0{,}00124\,t^2.$$

Das Kohlendioxyd folgt dem Gesetze von Henry und Dalton nur, wenn der Druck viel kleiner als eine Atmosphäre ist und weicht um so mehr von dem Gesetze ab, je höher der Druck ist. Khanikoff und Longuinine[1]) erhielten die Resultate, die in der folgenden Tafel enthalten sind, in der α das auf 0° und 760 mm reducirte Volum von Kohlendioxyd bedeutet, welches von einem Volum Wasser unter dem Druck P aufgenommen wird:

P	α	P	α
697,71	0,9441	2188,65	3,1764
809,03	1,1619	2369,02	3,4857
1289,41	1,8647	2554,00	3,7152
1469,95	2,1623	2738,33	4,0031
2002,06	2,9076	3109,51	4,5006

Bezeichnet man zwei dieser Absorptionscoëfficienten mit α und α' und die entsprechenden Druckhöhen mit P und P', so sollte nach dem Gesetze von Henry und Dalton sich ergeben:

$$\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{P'}{P} = 0.$$

Berechnet man aber die Unterschiede dieser beiden Quotienten, so findet man, dass sie grösser als 0 sind, und zwar um so grösser werden, je höher der Druck ist.

Bunsen machte die merkwürdige Beobachtung, dass Kohlendioxyd sich an blanken Glasflächen verdichtet. Eine Oberfläche von einem Quadratmeter hatte während fünf Jahre 5,135 ccm des Gases aufgenommen[2]). Spätere Versuche zeigten, dass an einer vollständig von Feuchtigkeit befreiten Glasfläche diese Condensation nicht stattfindet. Ist aber Wasserdampf vorhanden, so findet die Absorption viel rascher statt und erreicht schon nach etwa 40 Tagen ihr Maximum. Hierbei verdichteten sich auf einem Quadratmeter 10,04 ccm Kohlendioxyd; die Schicht, welche das Glas bedeckte, bestand aus:

Kohlendioxyd . . .	80,9
Wasser	19,1
	100,0.

Es ist schwer, sich eine Vorstellung davon zu machen, in welcher Form das Kohlendioxyd mit dem Wasser vereinigt ist; möglicherweise ist es im flüssigen oder festen Zustand vorhanden; möglich ist es auch mit dem Wasser chemisch verbunden; obige Zahlen entsprechen jedoch keinem einfachen, stöchiometrischen Verhältnisse. Während aber

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 11, 412. — [2]) Wiedemann's Ann. 20, 445.

Wasser sonst nur etwa sein gleiches Volum Kohlendioxyd aufnimmt, hatte es im obigen Falle mehr als 2000 Raumtheile absorbirt[1]).

(512) Kohlensäure und die Carbonate. Die wässerige Lösung des Kohlendioxydes enthält die zweibasische Kohlensäure $CO(OH)_2$ in Lösung. Die Existenz derselben, welche im reinen, concentrirten Zustande aber wenig bekannt ist, wie die schweflige Säure und andere Säuren, deren entsprechende Oxyde Gase sind, wird dadurch bewiesen, dass die Lösung Lackmus schwach röthet, während das trockene, gasförmige und das flüssige Dioxyd darauf ohne Einwirkung sind. Ferner hat man gefunden, dass, wenn man Wasser mit Kohlendioxyd unter Druck sättigt und gleich darauf den Druck aufhebt, das Gas sehr stürmisch und in so kleinen Bläschen entweicht, dass die Flüssigkeit milchig erscheint. Lässt man die Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen etwa 24 Stunden stehen und öffnet sie dann, so entweicht das Gas langsamer und in grösseren Blasen, welche zum Theil an der Glaswand anhaften, was darauf hindeutet, dass Kohlendioxyd sich zuerst mechanisch in Wasser löst, aber längere Zeit in Berührung damit sich zu Kohlensäure verbindet:

$$O{=}C{=}O + H{-}O{-}H = O{=}C\begin{cases}O{-}H\\O{-}H\end{cases}.$$

Bringt man in eine unter Druck mit Kohlendioxyd gesättigte Flüssigkeit, wie Sodawasser, Champagner u. s. w., nachdem sie einige Zeit an der Luft gestanden hat, Zucker oder andere poröse Körper, so tritt wieder starkes Schäumen ein, indem die in diesen Körpern eingeschlossene Luft das noch in Lösung befindliche Kohlendioxyd austreibt.

Wasser, welches etwas Kochsalz enthält, löst Kohlendioxyd leichter als reines Wasser, was darauf beruht, dass eine chemische Zersetzung stattfindet und ein Theil des Kochsalzes, $NaCl$, durch die gebildete Kohlensäure in saures Natriumcarbonat und freie Salzsäure zersetzt wird. Die Gegenwart der letzteren lässt sich leicht nachweisen, indem man etwas Ultramarin zur Flüssigkeit fügt, dessen blaue Farbe durch Salzsäure zerstört wird, während eine Lösung von Kochsalz oder eine solche von Kohlensäure ohne Einwirkung darauf sind. Leitet man Kohlendioxyd in eine Lösung von Bleichlorid, so fällt unlösliches Bleicarbonatchlorid nieder[2]):

$$2\,Pb\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + CO_2 + H_2O = \begin{matrix}Pb\begin{cases}Cl\\O\end{cases}\\ \\ Pb\begin{cases}O\\Cl\end{cases}\end{matrix}\!\!>CO + 2\,HCl.$$

[1]) Wiedemann's Ann. **24**, 322. — [2]) Hugo Müller, Journ. Chem. Soc. [2] **8**, 37.

In ähnlicher Weise entstehen, wenn man Kohlendioxyd in eine Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat leitet, das einfach saure Phosphat und saures Natriumcarbonat:

$$HNa_2PO_4 + H_2CO_3 = H_2NaPO_4 + HNaCO_3.$$

Die Kohlensäure zerfällt sehr leicht in Wasser und Kohlendioxyd; das durch ihre wässerige Lösung geröthete Lackmuspapier wird daher beim Trocknen wieder blau. Leitet man Kohlendioxyd in eine blaue Lackmuslösung, so färbt sich dieselbe erst violett und dann zwiebelroth; erhitzt man sie dann, so sieht man Kohlendioxyd in grossen Blasen entweichen, und nach einigem Kochen färbt sich die Flüssigkeit wieder blau.

(513) Während die Kohlensäure ein so unbeständiger Körper ist, sind ihre Salze oder die Carbonate sehr beständige Verbindungen. Als zweibasiche Säure bildet sie normale und saure Salze; leitet man Kohlendioxyd durch die Lösung eines Hydroxydes der Alkalimetalle, so entsteht zunächst ein normales Carbonat:

$$2KOH + CO_2 = CO{<}^{OK}_{OK} + H_2O.$$

Dieselben sind in Wasser löslich und haben eine alkalische Reaction. Behandelt man dieselben mit mehr Kohlendioxyd, so wird die Lösung neutral und enthält nun ein saures Carbonat:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2CO{<}^{OH}_{OK}.$$

Behandelt man in ähnlicher Weise die Lösung eines Hydroxydes der Erdalkalimetalle, z. B. Kalkwasser oder Barytlösung, so erhält man zunächst einen weissen Niederschlag, da die normalen Carbonate dieser Metalle in Wasser so gut wie unlöslich sind:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Leitet man dann mehr Kohlendioxyd ein, so löst sich der Niederschlag wieder auf, und die Lösung enthält nun ein saures Carbonat; diese sauren Carbonate sind aber nur in Lösung bekannt; kocht man diese, so entweicht Kohlendioxyd, und das normale Carbonat fällt wieder nieder.

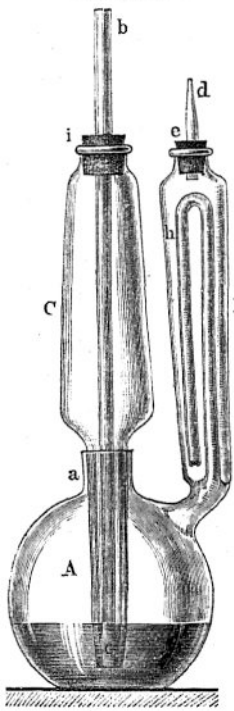
Alle anderen normalen Carbonate sind in Wasser unlöslich, aber einige, wie Magnesiumcarbonat, Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul), lösen sich, wie die der Erdalkalimetalle, in kohlensäurehaltigem Wasser auf.

Da die Kohlensäure eine schwache Säure ist, so werden ihre Salze durch die meisten Säuren zersetzt, wobei, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, Kohlendioxyd unter Aufbrausen entweicht. Seine Gegenwart ist leicht nachzuweisen, da das Gas, wie erwähnt, in Kalk-

wasser oder Barytwasser eingeleitet, einen weissen Niederschlag erzeugt.

(514) Um in einem Carbonate die darin enthaltene Menge von Kohlendioxyd zu bestimmen, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Gewöhnlich ermittelt man die Menge desselben direct, indem man den Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz auf Zusatz einer Säure erleidet und wendet dazu zweckmässig den von Geissler construirten Apparat (Fig. 226) an[1]). Derselbe besteht aus zwei Theilen. Die Röhre *C*, welche bei *a* in das Gefäss *A* luftdicht eingeschliffen ist, kann leicht abgenommen werden. Innerhalb von *C* ist ein enges, unten und oben offenes Rohr *bc* bei *c* luftdicht eingeschliffen und durch den Kork *i* in der richtigen Lage erhalten. Die zur Analyse bestimmte Substanz wird in *A* gebracht, dann fügt man so viel Wasser hinzu, wie in der Figur angedeutet ist, und dreht den Kork *i* so hinauf, dass *C* geöffnet wird, ohne *b* zu heben, füllt *C* mit verdünnter Salpetersäure, drückt den Kork wieder ein, setzt dann *C* in *A* ein, füllt *B* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure und verschliesst *b* mit einem Kautschukröhrchen, in das ein Stückchen Glasstab eingesteckt ist. Der Apparat wird nun gewogen, und *b* dann etwas gelüftet, so dass Salpetersäure in *A* einfliesst. Das Kohlendioxyd, welches sich dann entwickelt, muss durch die Schwefelsäure in *B* streichen und wird so vollständig getrocknet. Wenn die Gasentwickelung aufhört, ist *AB* mit Kohlendioxyd gefüllt und die Flüssigkeit in *A* enthält etwas in Lösung. Um es auszutreiben, erwärmt man *A*, entfernt dann den Kautschukschlauch von *b*, verbindet *d* mit einer Kautschukröhre und saugt Luft durch den Apparat, so lange man noch Kohlendioxyd schmecken kann. Man lässt darauf vollständig erkalten und wägt den Apparat wieder; der Gewichtsverlust giebt das Gewicht des vorhanden gewesenen Kohlendioxydes[2]).

Fig. 226.



Die Bestimmung des Kohlendioxydes in der Luft ist schon früher beschrieben worden (§. 339, S. 516). Um das in einem Wasser enthaltene Gas zu bestimmen, versetzt man eine Lösung von Baryumchlorid mit Ammoniak, erhitzt zum Kochen, filtrirt und bringt etwa 50 ccm dieser Lösung in 300 ccm-haltige Flaschen, welche gut verkorkt werden

[1]) Journ. prakt. Chem. 60, 35. — [2]) Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure siehe Classen: Quant. Analyse, 4. Aufl., S. 45.

müssen. Man bringt dann das zu untersuchende Wasser, das mit einer Pipette abgemessen wird, hinzu, verstopft wieder und lässt längere Zeit stehen, so lange der Niederschlag sich noch vermehrt, erhitzt die Flüssigkeit alsdann und lässt die Flüssigkeit sich bei Luftabschluss klären. Man giesst dann die klare Lösung so weit als möglich ab, füllt die Flasche mit ausgekochtem Wasser, lässt wieder absetzen und wiederholt dieses Auswaschen mehrere Male, bringt dann den Niederschlag auf ein Filter und wägt ihn, nachdem er getrocknet und dann stark erhitzt worden ist. Aus dem Gewichte des so erhaltenen Baryumcarbonates lässt sich dann einfach das des Kohlendioxydes berechnen.

Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$.

(515) Wie Brodie gezeigt hat, wird der Graphit durch gewisse Oxydationsmittel in einen eigenthümlichen Körper verwandelt, der Sauerstoff und Wasserstoff enthält und die Eigenschaften einer Säure besitzt[1]). Um dieselbe darzustellen, übergiesst man ein inniges Gemisch von einem Theile gereinigtem Graphit und drei Theilen Kaliumchlorat mit so viel concentrirter Salpetersäure, dass eine flüssige Masse entsteht, und erhitzt drei bis vier Tage lang auf dem Wasserbade. Die mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Masse wird dann vier- bis fünfmal derselben Behandlung unterworfen, bis sie keine Veränderung mehr zeigt.

Die Graphitsäure bildet ein gelbes, aus dünnen, mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, welches Lackmus röthet, wenig löslich in reinem und unlöslich in säurehaltigem Wasser ist. Ihre Salze sind wenig untersucht. Weder Kohle noch Diamant bilden eine ähnliche Verbindung, und nach Berthelot entsteht sie nur aus dem natürlichen Graphit, während der im Gusseisen und dem Meteoriten von Cranbourne enthaltene Graphit ein grünlichgelbes und der durch elektrisches Glühen erzeugte ein kastanienbraunes Pulver liefert[2]).

Diamant wird von dem Oxydationsgemisch gar nicht angegriffen, während gewöhnliche Kohle dadurch in einen braunen, in Wasser löslichen Körper verwandelt wird. Berthelot hat auf diese Verschiedenheit eine Methode gegründet, um Kohle, Graphit und Diamant in Gemengen zu erkennen[3]).

Mit der sehr fein gepulverten Substanz verfährt man, wie bei der Darstellung der Graphitsäure angegeben wurde, darf aber nie mehr als 5 g anwenden, da sonst leicht Explosionen eintreten können. Um die gebildete Graphitsäure vom Diamant zu trennen, glüht man den Rückstand, und behandelt denselben wiederholt mit dem Oxydations-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 6. — [2]) Compt. rend. **68**, 183, 259, 334, 392 und 445. — [3]) Ann. Chim. Phys. [4] **19**, 399.

gemische, wobei sich neben löslichen Substanzen wieder etwas Graphitsäure bildet, welche beim Glühen fast vollständig verschwindet und etwa vorhandenen Diamant zurücklässt.

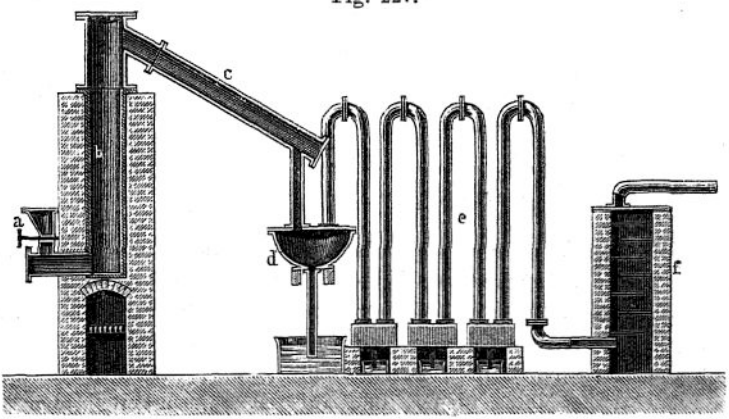
Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffsulfid, CS_2.

Volumgewicht des Dampfes = 37,96.

(516) Kohlenstoff bildet mit Schwefel nur diese eine Verbindung, welche Lampadius 1796 zufällig erhielt, als er Schwefelkies mit Kohle erhitzte. Als 1802 Clément und Desormes bei ihren Untersuchungen über das Kohlenoxyd entscheiden wollten, ob Kohle wirk-

Fig. 227.



lich stets Wasserstoff enthalte, untersuchten sie die Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen, und erhielten so die schon von Lampadius erhaltene Flüssigkeit, welche sie zuerst für Wasserstoffschwefel ansahen, sich aber bald davon überzeugten, dass sie nur aus Kohlenstoff und Schwefel bestand. Trotzdem blieb die Natur dieser Verbindung zweifelhaft, bis Vauquelin zeigte, dass sie durch glühendes Kupfer in Kohle und Schwefelkupfer zersetzt wird.

Der Schwefelkohlenstoff wird im Grossen dargestellt durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Man benutzt zu diesem Zwecke aufrechtstehende, eiserne Retorten *b* (Fig. 227), welche mit Holzkohle oder Coks gefüllt werden und zwei Oeffnungen haben, von denen die untere mit dem Trichter *a* in Verbindung steht, der mit einer drehbaren Klappe versehen ist; und durch welchen der Schwefel eingebracht wird. Die obere Oeffnung ist mit der zweiten Röhre *c* verbunden, durch welche die gebildeten Dämpfe entweichen. Wenn die Retorte zum Glühen erhitzt ist, trägt man Stangenschwefel allmälig

ein, welcher rasch verdampft und sich mit der glühenden Kohle verbindet; der Dampf verdichtet sich zum grössten Theil in der Vorlage *d*, von wo aus er nach dem unteren Gefässe abläuft und sich unter einer Wasserschicht ansammelt. Da die Kohle stets Wasserstoff enthält, so bildet sich auch Schwefelwasserstoff, welcher dampfförmigen Schwefelkohlenstoff mit sich reisst; um denselben nicht zu verlieren, gehen die Dämpfe durch Luftcondensatoren *e*, wie sie in Gasfabriken gebräuchlich sind (s. Leuchtgas), und in denen sich der Dampf verdichtet, während der Schwefelwasserstoff in der Kammer *f* durch gelöschten Kalk absorbirt wird. Der rohe Schwefelkohlenstoff enthält stets Schwefel in Auflösung, von dem er durch Destillation getrennt werden kann; aber ausserdem kommen darin noch andere schwefelhaltige Verbindungen vor, die dem Rohproduct einen äusserst widerlichen Geruch verleihen. Um dieselben zu entfernen, sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden. Rein erhält man ihn, wenn man wiederholt über ein reines Fett oder Oel abdestillirt, welche die übelriechenden Verbindungen zurückhalten; noch besser schüttelt man ihn mit Quecksilber, lässt ihn dann längere Zeit über Quecksilberchlorid stehen und destillirt ihn dann über weissem Wachs. Auch wenn man Schwefelkohlenstoff mit Wasser unter Druck erhitzt, verliert er vollständig seinen unangenehmen Geruch.

(517) Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 46° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,29232 hat (Thorpe). Er bleibt noch bei — 110° flüssig (Faraday); bläst man aber auf seine Oberfläche einen sehr kräftigen, trockenen Luftstrom, so schlägt sich ein Theil des Dampfes als schneeartige Masse nieder, und auf der Flüssigkeit bilden sich blumenkohlartige Massen von festem Schwefelkohlenstoff. Wenn die Flüssigkeit vollständig verschwunden ist, bleibt das Thermometer constant bei — 12°, bis Alles verdampft ist[1]). Er besitzt einen eigenthümlichen, ätherischen Geruch und ist sehr entzündlich; nach Frankland entzündet sich der Dampf schon bei 140° und verbrennt mit schön blauer Flamme.

Ein Gemisch von einem Raumtheil Schwefelkohlenstoffdampf und drei Raumtheilen Sauerstoff detonirt sehr heftig, wenn man eine Flamme nähert, und mit Stickoxyd gemischt, verpufft der Dampf mit glänzend blauem Lichte, das sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist.

Sehr eigenthümlich ist es, dass der farblose, chemisch reine Schwefelkohlenstoff, dem Lichte ausgesetzt, wieder den unangenehmen Geruch der rohen Verbindung annimmt, wobei er sich gelblich färbt (Thorpe), und setzt man ihn einige Wochen dem Sonnenlichte aus, so scheidet

[1]) Wartha, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 80.

sich ein rothbrauner Körper ab, und in der Flüssigkeit befindet sich freier Schwefel. Die rothbraune Verbindung hat die empirische Formel $(CS)_n$ und ist demnach ein polymeres Kohlenstoffmonosulfid. Sie ist in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zerfällt beim Erhitzen in Schwefel und Kohle[1]).

Der Schwefelkohlenstoff hat giftige Eigenschaften, und seine Dämpfe wirken schon nach kurzer Zeit tödtlich auf kleinere Thiere (Cloëz). Wenn organische Stoffe, wie Fleisch, Früchte u. s. w. in schwefelkohlenstoffhaltiger Luft aufbewahrt werden, so tritt selbst nach Jahren keine Veränderung ein, und der Schwefelkohlenstoff wirkt daher kräftig fäulniss- und gährungswidrig[2]).

Er findet vielfach Verwendung in der Verarbeitung des Kautschuks, sowie zum Ausziehen von Oelen und Fetten aus Samen und zum Entfetten von Wolle und Wollabfällen. Wegen seiner giftigen Eigenschaften kann er zum Vertilgen von Ratten und Motten verwendet werden. Da er Jod in reichlicher Menge löst, Wasser aber fast gar nicht, so benutzt man ihn, um die Feuchtigkeit des käuflichen Jods zu bestimmen.

Eine äusserst charakteristische Reaction des Schwefelkohlenstoffes ist, dass er sich mit Triäthylphosphin, $P(C_2H_5)_3$, zu einem festen, in prachtvollen rothen Nadeln krystallisirenden Körper, $P(C_2H_5)_2CS_2$, vereinigt.

Thiocarbonsäure, $H_2CS_3 = CS(SH)_2$.

(518) Die Salze dieser Verbindung, welche auch Sulfokohlensäure genannt wird, entstehen, analog den Carbonaten, wenn man Schwefelkohlenstoff mit der Lösung eines Sulfides der Alkalimetalle zusammenbringt (Berzelius):

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3.$$

Setzt man Alkohol zu der so erhaltenen Lösung, so scheidet sich das Salz als eine flüssige, schwere, braune Schicht ab, welche auf Zusatz von kalter, verdünnter Salzsäure sich in die freie Thiocarbonsäure umsetzt, die ein dunkelgelbes, äusserst widerlich und durchdringend riechendes Oel bildet, das schon beim gelinden Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Die Thiocarbonate der Alkalimetalle und die der alkalischen Erden sind löslich in Wasser. Kocht man ihre wässerige Lösung, so bildet sich ein Carbonat:

$$Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S.$$

---

[1]) Sidot, Compt. rend. **81**, 32. — [2]) Zöller, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 707 und Schiff, ibid. **9**, 828.

Die löslichen Thiocarbonate geben mit Kupfersalzen eine braune, mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat eine gelbe und mit Bleisalzen eine rothe Fällung. Diese Niederschläge färben sich bald, indem sie in die betreffenden Sulfide übergehen.

Thiocarbonylchlorid, $CSCl_2$.

Volumgewicht des Dampfes = 57,85.

Kolbe erhielt diese Verbindung durch mehrwöchentliche Einwirkung von trockenem Chlor auf Schwefelkohlenstoff[1]). Nach Carius entsteht sie leicht, wenn man Phosphorpentachlorid und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt[2]):

$$PCl_5 + CS_2 = PSCl_3 + CSCl_2.$$

Es ist eine farblose, sehr stechend riechende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 70° siedet.

Carbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid, COS.

Volumgewicht = 29,95.

(519) Dieses von Than[3]) entdeckte Gas bildet sich, wenn man ein Gemisch von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine schwach glühende Röhre leitet. Ausserdem kann es noch durch verschiedene andere Reactionen erhalten werden, von denen gewöhnlich die folgende zur Darstellung angewandt wird. In ein erkaltetes Gemisch von fünf Raumtheilen Schwefelsäure und vier Raumtheilen Wasser trägt man so viel Kaliumthiocyanat, dass die Masse noch flüssig bleibt. Die von selbst eintretende Gasentwickelung regulirt man entweder durch Abkühlen oder durch gelindes Erwärmen so, dass man einen regelmässigen Gasstrom erhält:

$$NCSK + H_2O + 2H_2SO_4 = COS + HKSO_4 + (NH_4)HSO_4.$$

Das Gas enthält stets Dämpfe von Cyanwasserstoff, HCN, welche man entfernt, indem man es über mit feuchtem Quecksilberoxyd imprägnirte Baumwolle leitet, ferner Schwefelkohlenstoff, welchen man dadurch beseitigt, dass man das Gas über Kautschukspäne streichen lässt, welche in einer abgekühlten U-Röhre enthalten sind. Nach Hofmann lässt sich auf diese Weise der Schwefelkohlenstoffdampf nicht vollständig entfernen, wohl aber, wenn man das Gas über Baumwolle leitet, die mit einer Lösung von Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, in Aether getränkt ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **45**, 41. — [2]) Ibid. **112**, 193. — [3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 236.

Carbonylsulfid wird auch leicht erhalten durch Erwärmen einer Mischung gleicher Molekeln von Schwefeltrioxyd und Schwefelkohlenstoff (Armstrong):

$$CS_2 + 3SO_3 = COS + 4SO_2.$$

Carbonylsulfid ist ein farbloses Gas, welches das specifische Gewicht 2,1046 hat und eigenthümlich harzig und zugleich nach Schwefelwasserstoff riecht. Sein kritischer Punkt ist 105°; bei 0° verdichtet es sich durch einen Druck von 12,5 und bei 85° durch einen von 80 Atmosphären zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit, welche beim raschen Verdunsten zu einer schneeartigen Masse erstarrt [1]). Es ist sehr entzündlich und fängt Feuer, wenn man es mit einem glimmenden Holzspan berührt, wobei es mit blauer Farbe verbrennt. Ein Gemenge von einem Raumtheil Carbonylsulfid und $1^1/_2$ Raumtheilen Sauerstoff verpufft mit lautem Knall und blendend, bläulichweisser Flamme; mit 7 Raumtheilen Luft gemischt, brennt das Gemisch ruhig ab. Ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Platindraht zersetzt es vollständig ohne Volumveränderung in Schwefel und Kohlenoxyd.

Wasser absorbirt ungefähr einen Raumtheil des Gases und nimmt seinen Geruch und einen süssen, nachher prickelnden Geschmack an; die Schwefelwasser von Harkány und Parád in Ungarn besitzen ähnliche Eigenschaften und enthalten, wie auch wohl andere Schwefelquellen, wahrscheinlich Carbonylsulfid in Lösung. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd:

$$COS + H_2O = SH_2 + CO_2.$$

Von wässerigen Alkalien wird es langsam gelöst unter Bildung eines Carbonats und Sulfids:

$$COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O.$$

Carbaminsäure, $CO\langle^{NH_2}_{OH}$.

(520) Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; man kennt aber Salze und Aether derselben.

Carbaminsaures Ammonium (Ammoniumcarbamat) entsteht, wenn man trockenes Kohlendioxyd mit trockenem Ammoniak zusammenbringt (J. Davy, H. Rose):

$$CO_2 + 2NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{ONH_4}.$$

Am besten stellt man es dar, indem man die beiden Gase in abgekühlten, absoluten Alkohol leitet (Basarow). Es bildet ein krystallinisches Pulver oder tafelförmige Krystalle, riecht nach Ammoniak

[1]) Ilosvay, Bull. Soc. chim. [2] 37, 294.

und ist sehr leicht flüchtig. Ammoniumcarbamat ist im käuflichen kohlensauren Ammoniak enthalten und kann daraus erhalten werden, wenn man dieses Salz mit gesättigtem, wässerigem Ammoniak 40 Stunden lang auf 20° bis 25° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich das Carbamat aus (Divers). Das specifische Gewicht des Dampfes des Ammoniumcarbamats zwischen 37° bis 100° ist 0,892 (Naumann), woraus sich ergiebt, dass es bei seiner Zersetzung vollständig in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt. Lässt man das Gasgemisch erkalten, so bildet sich wieder Ammoniumcarbamat, aber die Bildung findet nur langsam statt, was leicht erklärlich ist, da keine directe Vereinigung, sondern nur eine theilweise Umlagerung der Atome der einzelnen Molekeln stattfindet [1]).

Mit Säuren entwickelt das Ammoniumcarbamat Kohlendioxyd und mit Alkalien Ammoniak. Setzt man Chlorcalcium zu seiner wässerigen Lösung, so erhält man Calciumcarbamat als eine Gallerte, welche frisch bereitet in Wasser löslich ist, sich aber sehr bald in unlösliches Calciumcarbonat verwandelt. Vermischt man daher verdünnte Lösungen der beiden Salze, so entsteht erst nach einigen Stunden ein Niederschlag. Nach Drechsel [2]) erhält man Calciumcarbamat, das wahrscheinlich die Formel $CO<^{NH_2}_{OCa(OH)}$ hat, wenn man eine alkoholische Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Calciumchlorid mischt und reine Kalilauge zufügt; man erhält so einen Niederschlag, der mit absolutem Alkohol gewaschen und in einem verschlossenen Gefässe über Schwefelsäure getrocknet wird. Derselbe ist in Wasser löslich, aber beim Kochen scheidet Calciumcarbonat aus und Ammoniak entweicht.

Carbonylamid, Carbamid oder Harnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH_2}$.

(521) Der Harnstoff, welcher im Urin und anderen thierischen Flüssigkeiten enthalten ist, wurde zuerst 1773 von H. M. Rouelle als „Extractum saponaceum urinae“ beschrieben und dann 1790 von Fourcroy und Vauquelin genauer untersucht. Im Jahre 1828 machte Wöhler [3]) die merkwürdige Beobachtung, dass Ammoniumcyanat beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung eine moleculare Umlagerung erleidet und sich in Harnstoff verwandelt:

$$CNO(NH_4) = CO(NH_2)_2.$$

Es war dies das erste Beispiel, dass ein im thierischen Organismus erzeugter Körper, also eine sogenannte organische Verbindung, künstlich im Laboratorium dargestellt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 1. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 417. — [3]) Pogg. Ann. **12**, 253.

Harnstoff wird auch erhalten, wenn man Ammoniak auf Carbonylchlorid einwirken lässt[1]):

$$COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl.$$

Ferner bildet er sich, wenn man Ammoniumcarbamat oder das gewöhnliche Ammoniumcarbonat auf 130° bis 140° erhitzt (Basarow):

$$CO\begin{matrix}<^{NH_2}_{ONH_4}\end{matrix} = CO\begin{matrix}<^{NH_2}_{NH_2}\end{matrix} + H_2O.$$

Der Harnstoff findet sich im Harn aller Säugethiere, namentlich reichlich in dem der Fleischfresser (ein erwachsener Mensch producirt täglich etwa 30 g Harnstoff) und in kleiner Menge in dem der Vögel und Reptilien und den Excrementen niederer Thiere. Er bildet einen Hauptbestandtheil der Glasflüssigkeit des Auges und kommt stets, wenn auch nur in kleiner Menge, im Blute und zuweilen im Schweiss und Eiter vor.

Um Harnstoff aus Urin darzustellen, dampft man ihn auf dem Wasserbade zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, verdampft wieder und behandelt nun den Rückstand mit absolutem Alkohol. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt schwach gefärbter Harnstoff zurück.

Wenn man Urin zur Syrupsdicke eindampft und reine Salpetersäure zusetzt, so fällt salpetersaurer Harnstoff als krystallinisches Pulver aus, welches durch Kaliumcarbonat unter Bildung von Salpeter und freiem Harnstoff zersetzt wird, die man leicht durch Weingeist trennen kann; oder nach Berzelius setzt man zu dem eingedampften Urin eine concentrirte Lösung von Oxalsäure und behandelt den so erhaltenen Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff mit Kreide, wobei reiner Harnstoff in Lösung geht.

Viel zweckmässiger ist jedoch die Darstellung des Harnstoffes aus Ammoniumcyanat, welches man zu diesem Zwecke nicht erst rein darstellen muss, sondern wie folgt verfährt: 28 Theile wasserfreies, gepulvertes Blutlaugensalz und 14 Theile guter Braunstein werden innig gemischt und auf einer Eisenplatte erhitzt. Die Masse, welche Kaliumcyanat enthält, wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und diese Lösung mit 20,5 Theilen Ammoniumsulfat versetzt, wobei sich Kaliumsulfat bildet, das sich zum grössten Theile ausscheidet. Man giesst davon ab und entfernt das noch in Lösung befindliche durch wiederholtes Concentriren und Erkaltenlassen, dampft schliesslich zur Trockne ab und zieht den Harnstoff mit kochendem Weingeist aus (Liebig).

Clemm empfiehlt 8 Theile wasserfreies Blutlaugensalz mit 3 Theilen Kaliumcarbonat zusammen zu schmelzen und dann allmälig 15 Theile Mennige einzutragen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, zu der Lösung 8 Theile Ammoniumsulfat gesetzt und dann wie oben weiter verfahren.

---

[1]) Natanson, Ann. Chem. Pharm. 98, 287; Neubauer, ibid. 101, 342.

Die beste Ausbeute erhält man nach J. Williams[1]), wenn man Bleicyanat, ein Salz, das sich leicht erhalten lässt, mit einer Lösung von Ammoniumsulfat erwärmt, wobei sich unlösliches Bleisulfat bildet und Harnstoff in Lösung geht.

(522) Der Harnstoff ist in seinem gleichen Gewichte kalten Wassers und in kochendem Wasser in jedem Verhältnisse löslich; er löst sich in fünf Theilen kaltem und einem Theile siedendem Weingeist, ist aber fast unlöslich in Aether. Er krystallisirt in Nadeln oder gestreiften Prismen und schmeckt kühlend wie Salpeter. Beim Erhitzen schmilzt er bei 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Obgleich der Harnstoff keine alkalische Reaction hat, verbindet er sich doch leicht mit Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche meistens gut krystallisiren und von welchen die folgenden die wichtigsten sind:

Salzsaurer Harnstoff, $CO(NH_2)_2ClH$, entsteht, wenn man trockene Salzsäure auf Harnstoff einwirken lässt; das unter Wärmeentwickelung sich bildende, gelbliche Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Wasser in seine Bestandtheile zersetzt.

Salpetersaurer Harnstoff, $CO(NH_2)_2NO_3H$, ist eine sehr charakteristische Verbindung, welche in Wasser leicht, in Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich ist. Wenn man daher reine Salpetersäure zu einer nicht zu sehr verdünnten Lösung von Harnstoff setzt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Säulen krystallisirt.

Oxalsaurer Harnstoff, $2\,CO(NH_2)_2$, $C_2O_4H_2$, scheidet sich in Krystallblättchen aus, wenn man eine Lösung von Harnstoff mit einer concentrirten Oxalsäurelösung mischt.

Harnstoff vereinigt sich nicht allein mit Säuren, sondern auch mit verschiedenen Salzen und Oxyden; so bildet er mit Kochsalz die Verbindung $CO(NH_2)_2 + NaCl + H_2O$, die aus Wasser in grossen, glänzenden Prismen krystallisirt; auch mit verschiedenen anderen Chloriden und mit Nitraten bildet er ähnliche Verbindungen.

Wenn Harnstoff mit Wasser über 100° erhitzt wird, oder wenn man ihn mit Alkalien oder starken Säuren kocht, so zerfällt er unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Kohlendioxyd und Ammoniak. Beim Faulen des Urins tritt dieselbe Zersetzung ein:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

Wenn man seine Lösung mit salpetersaurem Silber eindampft, so bilden sich Ammoniumnitrat und Silbercyanat.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 21, 64.

Leitet man Stickstofftrioxyd in eine warme Harnstofflösung, so findet folgende Zersetzung statt:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

In der Kälte dagegen bildet sich Ammoniumcarbonat [1]:

$$2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + 2K_2 + CO_2.$$

(523) Um Harnstoff in einer Flüssigkeit nachzuweisen, dampft man dieselbe auf dem Wasserbade ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, verjagt denselben durch Erwärmen und fügt zu dem Rückstande reine Salpetersäure. Wenn Harnstoff vorhanden ist, so fällt seine salpetersaure Verbindung nieder, welche leicht daran zu erkennen ist, dass sie aus mikroskopischen Krystallblättchen besteht, welche rhombische oder sechsseitige Tafeln bilden, mit einem spitzen Winkel von 82^0, was man mit dem Mikrogoniometer leicht bestimmen kann.

Wie schon erwähnt, verwandelt sich der Harnstoff beim Faulen des Urins unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumcarbonat; dabei tritt ein eigenthümliches Ferment auf, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennen kann. Wäscht man dann das Filter, an welches das Ferment anhaftet, mit Wasser und trocknet es bei 40^0, so bleibt die Wirksamkeit des Fermentes erhalten. Wenn man nun das Papier mit Curcuma färbt, so lässt sich mit demselben die Gegenwart von Harnstoff in einer neutralen Flüssigkeit leicht nachweisen, da das Ferment schon innerhalb 10 bis 15 Minuten einen Theil des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat verwandelt, welches das gelbe Papier bräunt. Man kann auf diese Weise noch einen Theil Harnstoff in 10000 Theilen Wasser erkennen [2].

Der Harnstoff ist das Endproduct der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile des thierischen Organismus und die Menge, welche innerhalb einer gewissen Zeit aus dem Körper ausgeschieden wird, giebt daher ein Maass des Stoffwechsels, obgleich neben Harnstoff noch andere stickstoffhaltige Körper im Urin auftreten; aber ihre Menge ist im Vergleich zu der des Harnstoffes so klein, dass man sie in gewöhnlichen Fällen vernachlässigen kann.

Für den Mediciner und Physiologen ist es von der grössten Wichtigkeit, Methoden zu kennen, durch welche man die Menge des Harnstoffes im Urin rasch und genau bestimmen kann. Nach Liebig verfährt man auf folgende Weise: Man mischt zwei Volume des Harnes mit einem Volum eines Gemisches von gleichen Theilen kalt gesättigter Lösungen von Aetzbaryt und Baryumnitrat und filtrirt den aus Baryumsulfat und Phosphat bestehenden Niederschlag ab. Von dem

---

[1] Claus, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 140. — [2] Musculus, Compt. rend. 78, 132.

Filtrat nimmt man 15 ccm und setzt dazu aus einer Bürette tropfenweise eine titrirte Quecksilbernitratlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit von Sodalösung gelb gefärbt wird, sich also etwas Quecksilber in Lösung befindet.

Der so erhaltene Niederschlag hat die Zusammensetzung $2\,CO(NH_2)_2 + Hg(NO_3)_2 + 3\,HgO$; wenn man also 66,6666 g Quecksilber in Salpetersäure löst und die durch Abdampfen möglichst von Säure befreite Lösung auf ein Liter verdünnt, so entspricht jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung 0,01 g Harnstoff.

Nach Bunsen's Methode erhitzt man den Urin mit einer Lösung von Baryumchlorid in verdünntem Ammoniak auf 230° und wägt das ausgeschiedene Baryumcarbonat:

$$CO(NH_2)_2 + BaCl_2 + 2\,H_2O = BaCO_3 + 2\,ClNH_4.$$

Eine dritte Methode der Harnstoffbestimmung, welche viel in Anwendung gekommen ist, beruht darauf, dass Harnstoff, mit unterchlorig- oder unterbromigsauren Salzen behandelt, reines Stickgas ausgiebt (Davy, Knop):

$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 3\,NaOBr = CO_2 + N_2 + 3\,NaBr = 2\,H_2O.$$

Man benutzt zu diesem Zwecke eine frisch bereitete, alkalische Lösung von Natriumhypobromit, welche man durch Auflösen von Brom in einem Ueberschusse von Aetznatron darstellt und fängt das sich bei der Reaction entwickelnde Stickgas in einem graduirten Rohre auf. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens verweisen wir auf die unten verzeichneten Arbeiten [1]):

Hydroxylcarbamid, $CO{<}^{NH\cdot OH}_{NH\cdot OH}$.

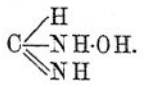
(524) Zur Darstellung dieser Verbindung kühlt man eine Lösung von salpeteraurem Hydroxylamin auf — 10° ab und setzt eine concentrirte Lösung von Kaliumcyanat hinzu, wobei sich der Hydroxylharnstoff in weissen Nadeln, die bei 130° schmelzen, ausscheidet (Lossen).

Isuretin, CH_4ON_2. Diese dem Harnstoff isomere Verbindung entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit concentrirter Blausäure auf 40° bis 50° erwärmt. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich Isuretin in langen, farblosen, rhombischen alkalisch reagirenden Krystallen aus, welche bei 105° schmelzen. Mit

---

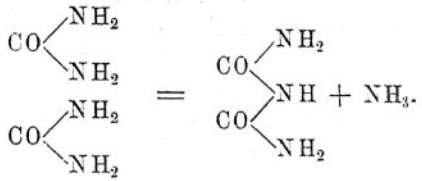
[1]) Hüfner, Journ. prakt. Chem. [2] 3, 1, und Russell u. West, Journ. Chem. Soc. 27, 749.

Säuren bildet es leicht krystallisirende Salze. Seine Constitution ist wahrscheinlich [1]):



Biuret, $C_2O_2H_5N_3$.

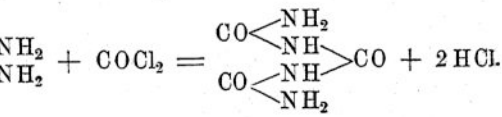
(525) Diese von Wiedemann [2]) entdeckte Verbindung bildet sich, wenn man Harnstoff längere Zeit auf 150° bis 160° erhitzt:



Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, wobei Cyanursäure zurückbleibt und das beim Erkalten der Lösung ausfallende Biuret aus heissem Wasser und verdünntem Ammoniak umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse Nadeln; 100 Theile erfordern bei 15° 6493 Theile Wasser zur Lösung; bei 106°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, dagegen nur 222 Theile [3]).

Löst man Biuret in Wasser und setzt einige Tropfen Kupfervitriollösung und dann einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu, so nimmt die Flüssigkeit je nach der Menge des Kupfersalzes eine rothe bis violette Färbung an. Vermittelst dieser Reaction kann man die Umwandlung des Harnstoffes in Biuret leicht zeigen; man hat nur nöthig, etwas Harnstoff in einem Probirröhrchen zu erhitzen, bis Entwickelung von Ammoniak eintritt, die Schmelze mit heissem Wasser auszuziehen und wie oben zu behandeln.

Carbonyldicarbamid, $C_3H_6N_4O_3$, entsteht, wenn man Harnstoff und Carbonylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt:



Es ist ein weisses Pulver, das sich aus kochendem Wasser krystallinisch abscheidet.

Erhitzt man Biuret mit Carbonylchlorid, so entsteht das dem eben

---

[1]) Lossen und Schifferdecker, Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 595 und Ann. Chem. Pharm. **166**, 295. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 323. — [3]) Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **4**, 262.

beschriebenen Körper sehr ähnliche Carbonyldibiuret, das folgende Constitution hat[1]):

$$CO\begin{matrix}\diagup NH-CO-NH-CO-NH_2\\ \diagdown NH-CO-NH-CO-NH_2.\end{matrix}$$

Oxythiocarbaminsäure, $CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SH\end{matrix}$.

(526) Von dieser Verbindung ist nur das Ammoniumsalz bekannt, welches sich in Krystallen ausscheidet, wenn man trockenes Carbonylsulfid mit Ammoniak zusammenbringt (Berthelot). Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren auf 130° bis 140°, so entsteht Harnstoff[2]):

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SNH_4\end{matrix} = H_2S + CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

Thiocarbaminsäure, $CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SH\end{matrix}$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Zeise unter dem Namen Hydrothionschwefelblausäure beschrieben, da er sie als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff und Thiocyansäure ansah[3]), ihre Natur wurde erst von Debus erkannt[4]). Ihr Ammoniumsalz entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit trockenem Ammoniak, am besten in Gegenwart von absolutem Alkohol, aus dem sich das Salz nach einiger Zeit in Prismen auskrystallisirt. Setzt man Salzsäure zu seiner wässerigen Lösung, so scheidet sich die freie Thiocarbaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur als ein Oel aus, unter 10° aber in Krystallen[5]). Sie riecht dem Schwefelwasserstoff ähnlich, reagirt sauer und zerfällt sehr leicht in Schwefelwasserstoff und Thiocyansäure, NCSH.

Thiocarbamid oder Schwefelharnstoff, $CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$.

(527) Dieser Körper, den Reynolds[6]) entdeckte, bildet sich, analog dem gewöhnlichen Harnstoff, durch eine moleculare Umlagerung des Ammoniumthiocyanats, $NCS(NH_4)$, welche aber erst bei 140° vor sich geht. Hierbei wird aber nie alles Ammoniumthiocyanat in Schwefelharnstoff verwandelt und ausserdem bildet sich Guanidin-

---

[1]) E. Schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] **5**, 35. — [2]) Kretschmar, Journ. prakt. Chem. [2] **7**, 474. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **48**, 95. — [4]) Ibid. **73**, 26. — [5]) Mulder, Journ. prakt. Chem. **101**, 401 und **103**, 178. — [6]) Journ. Chem. Soc. [2] **7**, 1.

thiocyanat[1]). Um diese drei Körper zu trennen, behandelt man die Schmelze mit zwei Dritteln ihres Gewichtes kalten Wassers, wobei die grösste Menge des Schwefelharnstoffes zurückbleibt, den man auf einer porösen Platte trocknet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt.

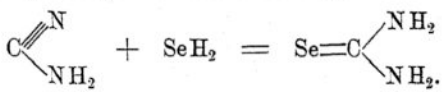
Nach Claus ist es nicht nöthig, reines Ammoniumthiocyanat zu verwenden, sondern man nimmt die Lösung des rohen Salzes, welche man durch Auflösen von Schwefelkohlenstoff in alkoholischem Ammoniak erhält und dampft dieselbe rasch ein, bis reichliche Mengen von Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfid entweichen, und behandelt den Harnstoff wie oben angegeben.

So lange der Schwefelharnstoff noch nicht vollständig rein ist, krystallisirt er in seidenglänzenden Nadeln; im reinen Zustande aber bildet er prachtvolle, grosse, rhombische Prismen oder dicke Tafeln. Wie der gewöhnliche Harnstoff, so geht auch der Schwefelharnstoff Verbindungen ein mit Säuren, Salzen und Oxyden; charakteristisch ist das Nitrat, $CS(NH_2)_2NO_3H$, welches sehr leicht und schön krystallisirt.

Selenocarbamid oder Selenharnstoff, $CSe(NH_2)_2$.

Leitet man Selenwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid, so scheidet sich Selenharnstoff in farblosen Krystallen aus, welche sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind und sich am Lichte röthen[2]).

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyanverbindungen.

(528) Die Geschichte dieser Verbindungen beginnt mit der Entdeckung des Berliner Blaus, welches der Farbenkünstler Diesbach in dem ersten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts zufällig machte. Er theilte seine Entdeckung dem bekannten Alchemisten Dippel mit, welcher bald die Bedingungen herausfand, unter denen sich dieser Farbstoff bildet. Die Methode wurde jedoch zuerst von Woodward veröffentlicht; nach ihm soll man das durch Glühen gleicher Theile Weinstein und Salpeter erhaltene Alkali mit getrocknetem Rindsblute

[1]) J. Volhard, Ber. deutsch chem. Ges. 7, 92 und Journ. prakt. Chem. [2] 9, 9. — [2]) Verneuil, Bull. Soc. chem. 41, 599; Compt. rend. 99, 1154.

calciniren, den Rückstand auslaugen und zu der Lösung Eisenvitriol und Alaun setzen, wodurch ein grünlicher Niederschlag entsteht, welcher, mit Salzsäure behandelt, blau wird [1]). In demselben Jahre fand John Brown, dass man statt des Blutes auch Fleisch nehmen kann, und Geoffroy zeigte 1725, dass verschiedene andere thierische Stoffe dazu verwendbar sind. Ueber die Natur des neuen Farbstoffes hatte man damals sehr sonderbare Ansichten; Geoffroy nahm an, dass er seine Farbe metallischem Eisen verdanke, welches durch die Alaunerde äusserst fein zertheilt sei; aber Macquer fand 1752, dass auch ohne Alaunerde Berlinerblau entsteht, welches mit einem Alkali gekocht, Eisenkalk zurücklässt und sich eine Lösung eines eigenthümlichen Körpers bildet, der Blutlaugensalz oder phlogistisirtes Alkali genannt wurde, da man glaubte, das Eisen des Berlinerblaus sei durch einen eigenthümlichen, brennbaren Stoff blau gefärbt. Scheele zeigte dann 1782 und 1785, dass, wenn man Blutlaugensalz mit Schwefelsäure destillirt, sich ein sehr flüchtiger und entzündlicher Körper bildet, der in Wasser löslich ist und die Eigenschaft hat, mit Alkali und Eisenvitriol behandelt, wieder eine blaue Farbe zu geben. Er nannte diesen Körper daher Berlinerblausäure oder abgekürzt Blausäure. Diese Untersuchungen wurden 1787 von Berthollet fortgesetzt, welcher nachwies, dass das Blutlaugensalz, neben Alkali und Blausäure, Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält und dass die Blausäure, deren Salze als Zersetzungsproducte Ammoniak und Kohlensäure liefern, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht. Dieses wurde durch die Untersuchungen Anderer bestätigt; das hellste Licht über die Zusammensetzung der Blausäure und ihrer Salze verbreiteten aber die Untersuchungen von Gay-Lussac, welche für die Entwickelung der Chemie sehr wichtig sind, da sie ausser Zweifel setzten, dass es zusammengesetzte Körper giebt, welche sich in vielen Beziehungen wie chemisch einfache verhalten können.

Gay-Lussac [2]) zeigte, dass die Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicales ist, welches er Cyanogène nannte (κύανος, blau; γεννάω, ich erzeuge), und dass die blausauren Salze Verbindungen des Cyans mit Metallen sind; bald darauf fand er, dass man dieses Radical im freien Zustande darstellen kann.

(529) Unter einem zusammengesetzten Radical verstehen wir also eine Atomgruppe, welche die Rolle eines einzelnen Atoms spielen kann, oder nach der classischen Definition Liebig's nennen wir „Cyan ein Radical, weil es 1) der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2) sich in diesen durch andere einfache Körper ersetzen lässt, und weil es 3) sich in seinen

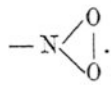
---

[1]) Phil. Trans. S. 1724. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 25, 1.

Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letzteren ausscheiden und vertreten lässt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern".

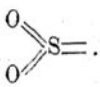
„Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radicals müssen wenigstens zwei erfüllt werden, wenn wir es in der That als ein Radical betrachten wollen."

Ausser Cyan kennen wir noch eine Reihe anderer zusammengesetzter Radicale; einige derselben sind schon im Vorhergehenden erwähnt worden. Die Radicale unterscheiden sich von einander, wie die Elemente, durch ihre Quantivalenz. So ist das Stickstoffperoxyd, NO_2, ein einwerthiges Radical, welches in der Salpetersäure und vielen sich daraus ableitenden Verbindungen enthalten ist und Nitroxyl genannt wird, seine Constitution ist wahrscheinlich die folgende:

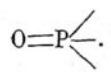


Das bedeutet, dass zwei Sauerstoffatome mit je einer Verbindungseinheit an einander gekettet sind und die zwei anderen Verbindungseinheiten mit dem dreiwerthigen Stickstoff verbunden sind, wodurch noch eine Verbindungseinheit frei bleibt und daher die Atomgruppe ein einwerthiges Radical darstellt.

Als zweiwerthiges Radical haben wir das Schwefeldioxyd oder Sulfuryl, SO_2, das in der Schwefelsäure und den daraus abgeleiteten Verbindungen enthalten ist. Es ist zweiwerthig, weil von den sechs Valenzen des Schwefels durch zwei Sauerstoffatome nur vier gesättigt sind, weshalb dem Sulfuryl folgende Constitution zukommt:



Viele Phosphorverbindungen enthalten das dreiwerthige Radical Phosphoryl, PO, welches im freien Zustande nicht bekannt ist; da dasselbe fünfwerthigen Phosphor mit zweiwerthigem Sauerstoff verbunden enthält, so kann man seine Constitution wie folgt ausdrücken:



Cyan, CN, ist einwerthig, da es aus dreiwerthigem Stickstoff und vierwerthigem Kohlenstoff besteht, die folgendermaassen an einander gekettet sind:

Das Cyan, dem man häufig das Zeichen Cy statt CN giebt, vereinigt sich wie das Chlor mit Wasserstoff und Metallen, und seine Verbindungen lassen sich deshalb mit denen des Chlors vergleichen:

Cyanwasserstoff,	CyH,	Chlorwasserstoff,	ClH,
Kaliumcyanid,	CyK,	Kaliumchlorid,	ClK,
Kaliumcyanat,	CyOK,	Kaliumhypochlorit,	ClOK,
Freies Cyan,	Cy_2,	Freies Chlor,	Cl_2.

Cyangas oder Dicyan, C_2N_2, NC.CN oder Cy_2.

Volumgewicht = 25,98.

(530) Dieses von Gay-Lussac entdeckte Gas bildet sich, wenn man die Cyanide des Quecksilbers, Silbers oder Goldes erhitzt. Gewöhnlich nimmt man zu seiner Darstellung Quecksilbercyanid:

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2.$$

Man erhitzt dasselbe zur dunklen Rothgluth in einer Röhre oder kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase und fängt das Gas über Quecksilber auf.

Cyangas kann auch durch andere Reactionen erhalten werden; so bildet es sich, wenn man oxalsaures Ammonium mit Phosphorpentoxyd erhitzt:

$$C_2O_4(NH_4)_2 = C_2N_2 + 4H_2O.$$

Ferner entsteht es, wenn man zwei Theile getrocknetes, gelbes Blutlaugensalz, $Fe(CN)_6K_4$, mit drei Theilen Quecksilberchlorid innig mischt und dann in einer Retorte schwach glüht[1]). Nach Berzelius enthält das so erhaltene Gas freien Stickstoff, und er empfiehlt, statt des Blutlaugensalzes Kaliumcyanid anzuwenden. Ohne Zweifel bildet sich bei diesen Reactionen zuerst Quecksilbercyanid, welches dann wie oben angegeben zerfällt. Man erhält es auch, wenn man zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von zwei Theilen Kupfersulfat in vier Theilen Wasser eine concentrirte Lösung von einem Theile reinem Kaliumcyanid einfliessen lässt:

$$4KCN + 2CuSO_4 = C_2N_2 + Cu_2(CN)_2 + 2K_2SO_4.$$

Aus dem gebildeten, unlöslichen Cuprocyanid gewinnt man es dann durch Erwärmen mit einer Lösung von überschüssigem Eisenchlorid[2]):

$$Cu_2(CN)_2 + 2Fe_2Cl_6 = C_2N_2 + 2CuCl_2 + 2Fe_2Cl_4.$$

Cyangas findet sich in kleiner Menge in den Hochofengasen[3]) und bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Ammoniak und Leuchtgas in einer Bunsen'schen Gaslampe verbrennt[4]).

Wahrscheinlich entsteht es in letzteren Fällen nach der Gleichung:

$$2CO + 2NH_3 + O = C_2N_2 + 3H_2O,$$

---

[1]) Kemp, Ann. Chem. Pharm. **48**, 100. — [2]) Jaquemin, Compt. rend. **100**, 1005. — [3]) Journ. prakt. Chem. **42**, 145. — [4]) Levoir, Journ. prakt. Chem. **76**, 445.

Das Cyan ist ein farbloses Gas, welches eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riecht. Es ist giftig und verbrennt, angezündet, mit einer purpurgesäumten Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff. Mischt man Cyan mit einem Ueberschuss von Sauerstoff und lässt einen elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen, so verpufft es, wobei nach dem Erhalten das rückständige Gas dasselbe Volum hat, wie das ursprüngliche:

$$\underbrace{C_2N_2}_{1\text{ Vol.}} + \underbrace{2\,O_2}_{2\text{ Vol.}} = \underbrace{N_2}_{1\text{ Vol.}} + \underbrace{2\,CO_2}_{2\text{ Vol.}}.$$

Das specifische Gewicht des Gases ist 1,806; durch starken Druck oder Kälte wird es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei $-20{,}7^0$ siedet, bei 17^0 das specifische Gewicht 0,866 hat und bei weiterem Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die bei $-34{,}4^0$ schmilzt[1]).

Nach Bunsen[2]) ist die Tension des Cyangases bei verschiedener Temperatur die folgende:

Temperatur	Tension in Atmosphären
$-20{,}7^0$	1
10^0	1,85
0^0	2,7
$+10^0$	3,8
15^0	4,4
20^0	5,0

Cyan löst sich in 4,5 Raumtheilen Wasser und 23 Raumtheilen Alkohol. Die wässerige Lösung trübt sich bald unter Abscheidung eines braunen Pulvers, und die Lösung enthält hauptsächlich oxalsaures Ammonium, neben kohlensaurem Ammonium, Blausäure und Harnstoff (Wöhler); die Bildung dieser Zersetzungsproducte wird später erklärt werden.

Wenn man Cyangas über erhitztes Kalium leitet, so entsteht Kaliumcyanid, KCN.

Paracyan. Bei der Darstellung des Cyans aus Quecksilbercyanid bleibt ein braunes Pulver zurück, welches dieselbe Zusammensetzung wie Cyan hat. Erhitzt man dasselbe in einem Strome von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so verflüchtigt es sich allmälig, indem es in Cyangas übergeht.

---

[1]) Davy u. Faraday, Phil. Trans. 1823, S. 196. — [2]) Pogg. Ann. 46, 101.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN.

Volumgewicht des Dampfes = 13,49.

(531) Diese von Scheele entdeckte Verbindung wurde von Ittner[1]) und Gay-Lussac näher untersucht. Letzterer erhielt sie *zuerst wasserfrei*[2]), *indem er Quecksilbercyanid mit Salzsäure in einem* Kölbchen erhitzte und das Gas durch eine lange Röhre leitete, die zur Hälfte mit Stückchen von Marmor gefüllt war, um Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, während die zweite Hälfte Calciumchlorid enthielt, welches den Wasserdampf absorbirte; das getrocknete Gas wurde in einer von einer Kältemischung umgebenen Vorlage verdichtet. Nach dieser Methode erhält man nur zwei Drittel der von der Theorie angezeigten Menge, weil das gebildete Quecksilberchlorid mit der Blausäure eine Verbindung bildet, welche sich nur bei einer hohen Temperatur zersetzt. Fügt man aber zu der Mischung Salmiak, so verbindet sich dieses Salz mit dem Quecksilberchlorid, und die Gesammtmenge der Blausäure wird frei[3]).

Reine Blausäure wird auch erhalten, wenn man trockenen Schwefelwasserstoff über trockenes, auf 30° bis 40° erwärmtes Quecksilbercyanid leitet, das in einer langen Röhre enthalten ist und deren vorderer Theil mit Bleicarbonat gefüllt ist, um einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Sowie sich dasselbe anfängt zu schwärzen, hört man mit dem Zuleiten von Schwefelwasserstoff auf (Vauquelin).

Gewöhnlich stellt man aber die Blausäure aus Blutlaugensalz dar, welches, wie schon Scheele zeigte, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Nach dem von Wöhler angegebenen Verfahren kann man entweder wässerige Blausäure von verschiedener Stärke oder auch die wasserfreie Verbindung in beliebiger Menge gewinnen[4]). Man mischt in einer Retorte, deren Hals aufwärts gerichtet ist, ein kaltes Gemenge von 14 Theilen Wasser und 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 10 Theilen gröblich gepulvertem Blutlaugensalz und erhitzt gelinde. Will man wasserfreie Säure gewinnen, so leitet man das Gas durch zwei mit Calciumchlorid gefüllte Cylinder oder U-Röhren, welche in auf 30° erwärmtes Wasser eingetaucht sind, und condensirt das getrocknete Gas in einer mit Eis oder einer Kältemischung umgebenen Vorlage. Handelt es sich um die Darstellung einer wässerigen Säure, so lässt man die Trockengefässe fort und leitet das in einem Kolben entwickelte Gas durch eine Kühlröhre in die erforderliche Menge destillirten Wassers, Fig. 228. Die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Blutlaugensalz geht wie folgt vor sich:

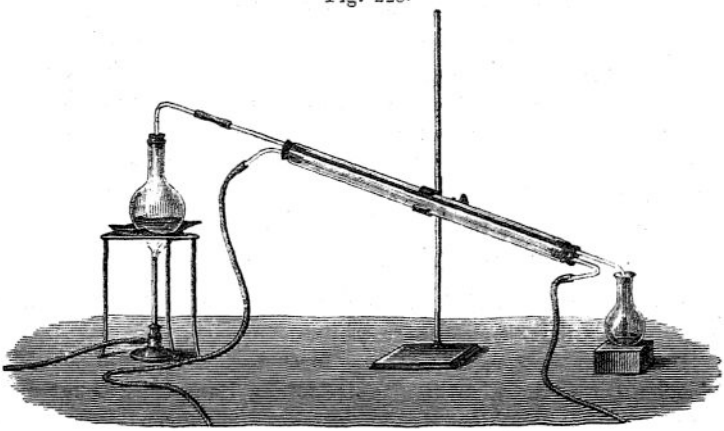
$$2\,Fe(CN)_6K_4 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + Fe(CN)_6K_2Fe + 6\,HCN.$$

[1]) Beiträge zur Geschichte der Blausäure, 1809. — [2]) Ann. Chim. 77, 128 und 95, 136. — [3]) Bussy u. Buignet, Ann. Chim. Phys, [4] 3, 232. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 73, 218.

Wie man aus der Gleichung sieht, wird dabei nur die Hälfte des in dem Blutlaugensalze enthaltenen Cyans als Blausäure gewonnen; aber trotzdem ist diese Methode einfacher und billiger, als die oben angegebenen.

Von den verschiedenen anderen Methoden, die zur Darstellung dieser Säure vorgeschlagen worden sind, mag noch die von Clarke erwähnt werden, weil man mit derselben sich eine verdünnte Säure leicht und schnell verschaffen kann. Man löst 9 Theile Weinsäure in 60 Theilen Wasser und füllt mit der Lösung eine Flasche fast vollständig; dann fügt man 4 Theile reines Kaliumcyanid zu und verschliesst durch einen Kork. Man schüttelt gut um, lässt dann einige Zeit stehen, damit sich der gebildete Weinstein (saures Kaliumtartrat)

Fig. 228.



absetzt und giesst dann die verdünnte Blausäure, welche nur eine geringe Menge von Weinstein in Lösung hält, von dem Niederschlage ab. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$KCN + C_4H_6O_6 = HCN + C_4H_5KO_6.$$

Cyanwasserstoff bildet sich auch, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff schlagen lässt[1]):

$$C_2H_2 + N_2 = 2\,NCH.$$

Ferner entsteht er durch die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff[2]).

(532) Die reine, wasserfreie Blausäure ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche einen bittermandelähnlichen und betäubenden Geruch hat, der ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde erzeugt. Ihr specifisches Gewicht ist 0,7058 bei 7° und 0,6969 bei 18° (Gay-Lussac). Sie siedet bei 26,5° und bildet einen farblosen Dampf, der das speci-

[1]) Berthelot, Compt. rend. 67, 1141. — [2]) Boillot, ibid. 76, 1132.

fische Gewicht 0,947 hat; bei —15° erstarrt sie zu farblosen, federförmigen Krystallen. Benetzt man einen Glasstab mit der flüssigen Säure und bewegt ihn rasch umher, so wird so viel Wärme durch die rasche Verdunstung gebunden, dass ein Theil der Säure erstarrt. Mit Wasser, Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältniss mischbar; sehr eigenthümlich ist, dass beim Mischen mit Wasser eine Temperaturerniedrigung stattfindet, ohne dass das Volum der Flüssigkeit sich vergrössert; im Gegentheile findet eine Volumverminderung statt, und diese ist am grössten, wenn man gleiche Theile der Säure und Wasser anwendet, welches dem Verhältniss von $3\,H_2O + 2\,HCN$ entspricht und wobei sich 100 Raumtheile auf etwa 94 Raumtheile zusammenziehen (Bussy und Buignet).

Die wasserfreie Säure, und ihre concentrirte, wässerige Lösung, sind leicht entzündlich und brennen mit schön violetter Flamme; sie zersetzen sich besonders schnell am Lichte unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung von Ammoniak, und die reine verdünnte Säure bildet dabei etwas Ameisensäure und andere Körper. Diese Zersetzung wird aufgehoben oder wenigstens sehr verlangsamt, wenn geringe Mengen von Mineralsäuren oder Ameisensäure vorhanden sind. Concentrirte Mineralsäuren, sowie kochende Alkalien, zersetzen sie unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure:

$$HCN + 2\,H_2O = NH_3 + H.CO.OH.$$

Umgekehrt bildet sich Blausäure und Wasser, wenn man das Ammoniumsalz der Ameisensäure erhitzt.

Die reine Blausäure ist eines der furchtbarsten und am schnellsten wirkenden Gifte; die Einathmung des reinen Dampfes erzeugt augenblicklichen Tod. Geringe Mengen erzeugen Kopfweh, Brustbeklemmung und Uebelkeit. Einige Tropfen auf das Auge eines Hundes gegossen, tödteten ihn in 30 Secunden, und innerlich genommen, kann eine Gabe von 0,05 g auf Menschen tödtlich wirken; doch kennt man Fälle, dass selbst bei einer Gabe von 0,1 g sich Leute wieder erholt haben.

Als Gegengifte sind Ammoniak und Chlorgas vorgeschlagen worden, und man hat mit ihnen günstige Erfolge erzielt, ohne dass man ihre Wirkung erklären könnte; denn Ammoniak kann nur Ammoniumcyanid, und Chlor nur Cyanchlorid bilden, welche beiden Körper eben so giftig sind, wie Blausäure selbst.

(533) Die Blausäure ist ein Bestandtheil verschiedener, officineller Präparate, wie Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser u. s. w.; sie ist ein Zersetzungsproduct des Amygdalins, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, welches in vielen Pflanzen aus der Familie der Amygdaleen und Drupaceen vorkommt, und durch Verseifung oder unter dem Einflusse des in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferments, in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure zerfällt. Dass die bitteren Mandeln und das daraus destil-

lirte Wasser giftig sind, war schon früher bekannt; dass letzteres Blausäure enthält, fand im Anfange dieses Jahrhunderts der Apothekergehülfe Bohm in Berlin, und hierdurch kam man erst auf die Vermuthung, dass dieselbe ein Gift sei, was Scheele merkwürdiger Weise übersehen hatte. Ausser obigen Präparaten wird auch verdünnte reine Blausäure als Heilmittel verwendet. Um in denselben die Menge der Blausäure zu bestimmen, versetzt man eine abgewogene oder gemessene Menge mit einem Ueberschuss von Kalilauge und setzt dieser Flüssigkeit aus einer Bürette eine Lösung von Silbernitrat zu, welche 6,3 g dieses Salzes im Liter enthält. Beim Zutropfen der Silberlösung entsteht ein Niederschlag, der rasch wieder verschwindet, bis zuletzt ein Punkt eintritt, wo eine bleibende Trübung entsteht. Für einen jeden Cubikcentimeter der verbrauchten Silberlösung enthält die Flüssigkeit 2 mg Blausäure. Diese Bestimmungsmethode beruht darauf, dass Silbernitrat in einer Lösung von Kaliumcyanid einen Niederschlag von Silbercyanid erzeugt, welcher sich mit überschüssigem Kaliumcyanid zu der in Wasser löslichen Verbindung $KCN + AgCN$ vereinigt; es kann also erst dann ein bleibender Niederschlag entstehen, wenn genau die Hälfte des vorhandenen Kaliumcyanids in Silbercyanid übergeführt ist [1]).

Um Blausäure qualitativ nachzuweisen, wie in einem Vergiftungsfalle, setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und destillirt unter guter Kühlung einen Theil der Flüssigkeit ab. Das Destillat versetzt man mit Kalilauge und einem Gemische eines Ferro- und Ferrisalzes, z. B. an der Luft oxydirter Eisenvitriollösung, und dann säuert man mit Salzsäure an. Die geringste Menge von Blausäure giebt sich durch die Bildung von Berlinerblau zu erkennen. Man kann auch der Flüssigkeit etwas gelbes Ammoniumsulfid zusetzen und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen; bringt man zu dem Rückstande Eisenchlorid, so entsteht, wenn Blausäure vorhanden war, eine tief blutrothe Färbung durch Bildung von Eisenthiocyanat [2]).

Tricyanwasserstoff, $C_3N_3H_3$. Wenn wässerige, mit einem Alkali versetzte Lösungen der Blausäure sich selbst überlassen bleiben, so entsteht ausser dem schon erwähnten braunen Körper eine Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung, aber ein vielfaches Moleculargewicht wie die Blausäure hat, oder mit ihr polymer ist. Der Tricyanwasserstoff scheidet sich aus heissem Wasser in schiefwinkeligen Krystallen ab, die sich beim Erhitzen über 180°, wo sie schmelzen, explosionsartig unter Bildung von Blausäure zersetzen [3]).

(534) Cyanide. Die Blausäure röthet blaues Lackmuspapier, ist aber eine so schwache Säure, dass ihre löslichen Salze schon durch

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 77, 102. — [2]) Ibid. 61, 127. — [3]) Lange, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 99 und Wippermann, ibid. 7, 767.

Kohlendioxyd zerlegt werden und daher, der Luft ausgesetzt, nach Blausäure riechen und alkalisch reagiren, selbst wenn man zu ihrer Lösung einen Ueberschuss von Blausäure setzt. Die Cyanide können auf verschiedene Weise erhalten werden; Kohlenstoff und Stickstoff gehen direct keine Verbindung ein, selbst nicht unter Einwirkung des elektrischen Funkens; aber erhitzt man diese Elemente in Gegenwart eines Alkalis, so entsteht ein Metallcyanid. So bildet sich Kaliumcyanid, wenn man Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet:

$$N_2 + 4C + K_2CO_3 = 2KCN + 3CO.$$

Nimmt man statt des Kaliumsalzes Aetzbaryt, so erhält man Baryumcyanid:

$$N_2 + 3C + BaO = Ba(CN)_2 + 3CO.$$

Leitet man Ammoniak über glühende Kohlen, so entsteht Ammoniumcyanid (Kuhlmann):

$$2NH_3 + C = NH_4CN + H_2.$$

Noch leichter bilden sich Cyanide, wenn man stickstoffhaltige, organische Körper, wie Hufe, Klauen, Wolle, Blut u. s. w. mit einem Alkali, wie Kaliumcarbonat, erhitzt. Kaliumcyanid wird auf diese Weise im Grossen dargestellt und bildet den Ausgangspunkt für alle anderen Cyanverbindungen. Da das rohe Salz wegen seiner Löslichkeit schwer zu reinigen ist, wird es zunächst in Blutlaugensalz oder Kaliumferrocyanid, $Fe(CN)_6K_4$, umgewandelt, aus dem man dann andere Cyanverbindungen darstellt.

Die Cyanide der Alkalimetalle und die der Metalle der alkalischen Erden sind in Wasser löslich und riechen, wie schon erwähnt, nach Blausäure, da sie durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd zersetzt werden; sie sind deshalb ebenso giftig wie die freie Säure; die Cyanide der anderen Metalle sind, mit Ausnahme des Quecksilbercyanids, in Wasser unlöslich, lösen sich aber in den Cyaniden der Alkalimetalle, da sie mit denselben lösliche Doppelsalze bilden.

Diese Doppelsalze zerfallen in zwei von einander sehr verschiedene Klassen. Die Verbindungen der ersten Klasse werden durch verdünnte Säuren leicht zersetzt unter Bildung des unlöslichen Metallcyanids und freier Blausäure, z. B. Silberkaliumcyanid, Nickelkaliumcyanid:

$$AgCN, KCN + HNO_3 = AgCN + HCN + KNO_3.$$
$$Ni(CN)_2, 2KCN + 2HCl = Ni(CN)_2 + 2HCN + 2KCl.$$

(535) Die zweite Klasse der Cyanide hat vollständig verschiedene Eigenschaften; die am besten bekannten derselben sind das gelbe Blutlaugensalz, $Fe(CN)_2\,4KCN$, und das rothe Blutlaugensalz, $Fe(CN_3)$, $3KCN$. Setzt man zu einer Lösung des ersteren verdünnte Salzsäure, so wird keine Blausäure frei, sondern man erhält einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6$

hat; diese Verbindung ist eine sehr kräftige Säure, welche Ferrocyanwasserstoffsäure genannt wird, und in der sich die vier Wasserstoffatome zum Theil oder vollständig durch Metalle ersetzen lassen. Ebenso kann man im rothen Blutlaugensalz das Kalium durch Wasserstoff ersetzen und erhält so die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$. Aehnliche Doppelverbindungen bilden Mangan, Kobalt, Platin und damit verwandte Metalle. Man nimmt daher an, dass diese Verbindungen eigenthümliche, metallhaltige Radicale enthalten; die Constitution dieser Radicale und ihrer Verbindungen wird bei den betreffenden Metallen erklärt werden.

Der Nachweis von Cyan in den Cyanmetallen, welche mit verdünnten Säuren Blausäure entwickeln, ist sehr einfach, namentlich bei den Cyaniden der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden. Wenn die Lösung nicht schon an sich stark alkalisch ist, setzt man Natronlauge hinzu, dann eine an der Luft oxydirte Lösung von Eisenvitriol und übersättigt hierauf mit Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von Berlinerblau entsteht. Die Cyanverbindungen, welche mit verdünnten Säuren keine Blausäure entwickeln, zersetzt man durch Zusammenschmelzen mit trockenem Natriumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus; das Filtrat wird dann, wie oben angegeben, behandelt.

In den in Wasser löslichen Cyaniden, sowie in denen, welche sich in verdünnten Säuren lösen, kann man den Cyangehalt in der Regel durch Ausfällen mit Silbernitrat quantitativ bestimmen; man erhält einen Niederschlag von Silbercyanid, welcher nach dem Waschen und Trocknen gewogen wird. Diese Methode lässt sich nicht bei Quecksilbercyanid, Kaliumferrocyanid und den damit analogen Verbindungen anwenden.

Ueber die qualitative und quantitative Analyse solcher Verbindungen müssen wir auf Lehrbücher der analytischen Chemie hinweisen.

Verbindungen des Cyanwasserstoffes mit den Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe.

(536) Der Cyanwasserstoff ist, wie schon erwähnt, eine sehr schwache Säure, er verhält sich aber auch in einigen Beziehungen wie eine schwache Base, welche sich, analog dem Ammoniak, mit einigen Säuren direct vereinigt. Diese Eigenschaft beruht darauf, dass seine chemische Constitution analog der des Ammoniaks ist; Cyanwasserstoff bildet sich nämlich auch, wenn man Chloroform mit Ammoniak unter Druck erhitzt:

$$CHCl_3 + 4\,NH_3 = HCN + 3\,NH_4Cl.$$

Nach dieser Bildungsweise muss er aufgefasst werden als Ammoniak, in welchem die drei Atome Wasserstoff durch das dreiwerthige Radical Methenyl, CH, ersetzt sind, und man kann daher den Cyanwasserstoff mit dem Namen Methenylamin (Formamin) bezeichnen.

Salzsaures Methenylamin, ClH.NCH. Um diese Verbindung darzustellen, leitet man trockenen Chlorwasserstoff in auf — 10° abgekühlte, wasserfreie Blausäure bis zur Sättigung und erhitzt die Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 35° bis 40°. Es tritt dann plötzlich eine heftige Reaction ein, und nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen ab. Um jedoch alle vorhandene Blausäure in das Hydrochlorid zu verwandeln, muss die eben beschriebene Operation mehrmals wiederholt werden [1]).

Es ist ein weisser, krystallinischer Körper, der sehr begierig Feuchtigkeit anzieht und sich mit Wasser in Ameisensäure und Salmiak umsetzt:

$$HCN.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + CH_2O_2.$$

Im luftverdünnten Raume aufbewahrt, zerfällt die Verbindung von selbst in Blausäure und Chlorwasserstoff.

Bromwasserstoffsaures Methenylamin, HCN.HBr, wird als leichte, krystallinische Masse erhalten, wenn man trockenen Bromwasserstoff in gut abgekühlte Blausäure leitet [2]). Auf dieselbe Weise erhält man bei Anwendung von Jodwasserstoff die sehr ähnliche Verbindung JH.CNH [3]).

Cyanwasserstoff verbindet sich auch mit Metallchloriden zu krystallinischen Verbindungen, wie $SbCl_5 + 3HCN$, $SnCl_4 + 2HCN$ und $TiCl_4 + 2HCN$.

Verbindungen des Cyans mit den Elementen der Chlorgruppe.

Cyanchlorid, ClCN.

Volumgewicht des Dampfes = 30,67.

(537) Berthollet erhielt diese Verbindung 1787 durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure, hielt sie aber für oxygenirte Blausäure; ihre richtige Zusammensetzung erkannte Gay-Lussac 1815 [4]). Nach Wöhler erhält man diese Verbindung leicht, wenn man eine gesättigte wässerige Lösung von Quecksilbercyanid, in die man noch etwas festes, zerriebenes Salz bringt, mit Chlorgas sättigt und die Luft im Gefässe ebenfalls durch Chlor verdrängt. Es wird dann verschlossen in einem dunklen Zimmer stehen gelassen, bis alles Chlor gebunden oder alles Quecksilberchlorid gelöst ist. Um etwa vorhandenes freies Chlor zu entfernen, schüttelt man mit Quecksilber und erhitzt, um das Cyanchlorid auszutreiben, welches man in einer mit einer Kältemischung umgebenen Röhre verdichtet. Die erhaltene Verbindung bildet bei

[1]) Gautier, Compt. rend. 65, 410, 472. — [2]) Gal, Bull. Soc. Chim. 4, 431. — [3]) Gautier, ibid. 4, 89. — [4]) Ann. Chim. Phys. 95, 200.

— 18° lange, durchsichtige Prismen, welche bei — 12° bis 15° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur in ein Gas verwandeln, das einen unerträglich heftigen, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, das specifische Gewicht 2,124 hat und sich unter einem Druck von vier Atmosphären wieder zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Im Jahre 1847 erhielt Wurtz durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure eine Verbindung, welche er verschieden hielt von dem eben beschriebenen, gasförmigen Cyanchlorid und unter dem Namen flüssiges Cyanchlorid beschrieb. Er nahm an, dass es die Molecularformel $(CN)_2Cl_2$ habe; aber Salet fand später [1]), dass das specifische Gewicht seines Dampfes 1,23 und folglich seine Molecularformel mit der des gasförmigen Chlorids identisch ist. Auch im Geruch, in allen chemischen Reactionen u. s. w. stimmen beide Körper so vollständig überein, dass man annimmt, dass sie identisch sind und das gasförmige Chlorid den Dampf der flüssigen Verbindung darstellt [2]).

Nach Gautier [3]) erhält man das flüssige Chlorid am einfachsten, wenn man Chlor in ein Gemisch von einem Theil Cyanwasserstoff und vier Theilen Wasser einleitet, welches in einem Kolben enthalten ist, der mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung steht. Sowie die Flüssigkeit sich grün färbt, unterbricht man den Chlorstrom und fügt zu der durch eine Kältemischung abgekühlten Flüssigkeit einen Ueberschuss von Quecksilberoxyd und dann Calciumchlorid, um das Wasser zurückzuhalten und destillirt das Cyanchlorid ab. Die Verbindung siedet nach Regnault bei 12,7° und erstarrt bei ungefähr — 7° [4]).

Festes Cyanchlorid oder Cyanurchlorid, $(CN)_3Cl_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 92,02.

(538) Das reine, flüssige Cyanchlorid kann Jahre lang, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden; die unreine, nicht mit Quecksilberoxyd behandelte Flüssigkeit verwandelt sich aber bald von selbst in das feste, krystallinische Cyanchlorid, welches Serullas 1827 zuerst durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf Blausäure oder befeuchtetes Quecksilbercyanid erhielt, und das dann von Liebig näher untersucht und analysirt wurde [5]).

Nach Gautier stellt man das Cyanurchlorid am besten dar, indem man trockenes Chlor langsam in ein Gemisch von vier Theilen wasserfreien Aether und einen Theil Cyanwasserstoff einleitet. Es scheiden sich ölige Tropfen aus, welche bald erstarren; man lässt 24 Stunden stehen und erhält das Cyanurchlorid in schönen, wahrscheinlich mono-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 64, 308. — [2]) Bull. Soc. Chim. [2] 4, 105. — [3]) Ibid. 403. — [4]) Jahresber. 1865, S. 70 u. 74. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 10, 8.

klinen, weissen Krystallen, welche bei 140° schmelzen und bei 190° sieden (Serullas). Es riecht sehr stechend, zu Thränen reizend und im verdünnten Zustande wie Mäuseexcremente. Sein Geschmack ist schwach stechend, und wie das flüssige Chlorid ist es ein heftiges Gift. Das specifische Gewicht der Krystalle ist 1,320 und das des Dampfes 6,39 (Bineau). In kaltem Wasser ist es wenig löslich und kochendes zersetzt es unter Bildung von Salzsäure und Cyanursäure:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,HOH = C_3N_3(OH)_3 + 3\,HCl_3.$$

Cyanbromid, CNBr, wurde 1827 von Serullas entdeckt[1]) und entsteht durch Einwirkung von Brom auf Blausäure oder Cyanmetalle. Setzt man Brom tropfenweise zu einer auf 0° abgekühlten, wässerigen Lösung von Kaliumcyanid, so scheiden sich Krystalle ab, welche aus einer Verbindung von Cyanbromid und Kaliumbromid zu bestehen scheinen[2]). Erwärmt man dann auf 60° bis 65°, so sublimirt Cyanbromid in zarten, durchsichtigen Prismen, welche sich bald in Würfel verwandeln. Es hat einen äusserst stechenden Geruch, greift die Augen heftig an und wirkt sehr giftig. Ein Gran, in wenig Wasser gelöst, in die Speiseröhre eines Kaninchens gebracht, tödtet es augenblicklich (Serullas). Das specifische Gewicht seines Dampfes ist nach Bineau 3,607.

Erhitzt man Cyanbromid in zugeschmolzenen Röhren auf 130° bis 140°, so verwandelt es sich in eine schwer flüchtige, amorphe Masse, welche sehr wahrscheinlich aus Cyanurbromid, $C_3N_3Br_3$, besteht, da sie beim Erhitzen mit Wasser Cyanursäure bildet[3]).

Cyanjodid, CNJ. Diese Verbindung wurde 1816 von H. Davy entdeckt[4]) und bildet sich leicht durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid und andere Cyanmetalle; als Verunreinigung kommt es gewöhnlich im käuflichen Jod vor. Nach Liebig[5]) erhält man es, wenn man in einer warmen, concentrirten Lösung von Kaliumcyanid so viel Jod auflöst, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Cyanjodid bildet lange, zarte, weisse Nadeln, welche leicht in Alkohol und Aether löslich sind und daraus in vierseitigen Täfelchen krystallisiren; auch in Wasser ist es ziemlich löslich. Es ist leicht flüchtig, obgleich es erst weit über 100° siedet; sein Geruch ist dem des Bromides ähnlich, und es ist ebenso giftig.

Cyansäure, NCOH, N≡C—O—H.

(539) Die Cyansäure wurde 1818 von Vauquelin beobachtet, aber erst 1822 von Wöhler bestimmt nachgewiesen und genauer unter-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **34**, 100. — [2]) Langlois, ibid. [3] **61**, 482. — [3]) Eghis, Zeitschr. f. Chem. [2] **5**, 376. — [4]) Gilbert's Ann. **54**, 384. — [5]) Ibid. **71**, 95 u. **73**, 157.

sucht; ihre Salze bilden sich neben einem Cyanid, wenn man Cyangas in ein Alkali leitet:

$$C_2N_2 + 2KOH = CNOK + CNK + H_2O.$$

Schmilzt man Kaliumcyanid bei Luftzutritt oder besser mit Zusatz von leicht reducirbaren Oxyden oder Peroxyden, so erhält man Kaliumcyanat.

Die Cyansäure kann aus ihren Salzen nicht durch verdünnte Säuren abgeschieden werden, da sie im Momente des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt; versetzt man daher eine Lösung von Kaliumcyanat mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht lebhaftes Aufbrausen durch Entweichen von Kohlendioxyd, dem eine kleine Menge Cyansäuredampf beigemischt ist und ihm einen stechenden Geruch ertheilt. Trockenes Salzsäuregas macht Cyansäure frei, die sich aber mit der Salzsäure zu der Verbindung $HCl.HOCN$ vereinigt, einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit; sucht man dieser Verbindung die Salzsäure zu entziehen, so verwandelt sich die Cyansäure in die polymere Cyanursäure, $C_3N_3(OH)_3$. Um Cyansäure darzustellen, giebt es nur eine Methode, die Zerlegung der Cyanursäure durch Hitze, wobei diese in drei Molekeln Cyansäure zerfällt. Die sich entwickelnden Dämpfe werden in einer mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, bewegliche, äusserst stechend riechende Flüssigkeit. Nimmt man das Gefäss aus der Kältemischung heraus, so trübt sich die Flüssigkeit und verwandelt sich unter starkem Erwärmen und knisterndem Geräusch, bei grossen Mengen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weisse, feste, porcellanartige Masse. Die Moleculargrösse dieser polymeren Modification, welche man Cyamelid nennt, ist unbekannt; beim Erhitzen zerfällt sie wieder in Cyansäure.

Unter den Salzen der Cyansäure ist das Ammoniumcyanat, $NCO(NH_4)$, das wichtigste; es bildet sich durch directe Vereinigung von Ammoniak und Cyansäuredampf als weisse, krystallinische Masse, deren frisch bereitete Lösung die Reaction des Ammoniumsalzes der Cyansäure zeigt; in dieser Lösung verwandelt es sich nach kurzer Zeit in der Kälte, und augenblicklich beim Erhitzen in das isomere Carbamid oder Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. Auch das trockene Salz erleidet diese Umsetzung beim Erwärmen.

Cyanursäure, $C_3N_3(OH)_3$.

(540) Diese Verbindung wurde zuerst von Scheele bei der trockenen Destillation der Harnsäure beobachtet und von ihm Brenzharnsäure genannt[1]). Dieselbe Säure erhielt Serullas 1827 beim Kochen des festen Cyanchlorides mit Wasser[2]):

$$C_3N_3Cl_3 + 3H_2O = C_3N_3(OH)_3 + 3HCl.$$

[1]) Opuscula 2, 77. — [2]) Ann. Chim. Phys. [2] 38, 389.

Später fand Wöhler, dass sich diese Säure beim Erhitzen von Harnstoff bildet und ihre Eigenschaften und Zusammensetzung wurden dann von ihm und Liebig genauer erforscht [1]).

Gewöhnlich stellt man die Cyanursäure nach der Methode von Wurtz dar [2]), indem man trockenes Chlor über geschmolzenen Harnstoff leitet:

$$6\,CON_2H_4 + 3\,Cl_2 = N_2 + 2\,HCl + 4\,NH_4Cl + 2\,C_3N_3O_3H_3.$$

Den Rückstand behandelt man mit kaltem Wasser, um Salmiak auszuwaschen, und krystallisirt die rückständige Cyanursäure aus heissem Wasser um. Sie bildet durchsichtige Prismen, $C_3N_3(OH)_3 + 2\,H_2O$, die an der Luft verwittern; von ihren Salzen ist Natriumcyanurat, $C_3H_3(ONa)_3$, dadurch charakteristisch, dass es in heisser, concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich ist und sich daher beim Erwärmen einer in der Kälte gesättigten Lösung in langen Nadeln ausscheidet (Hofmann). Setzt man eine Lösung von Cyanursäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol, so erhält man einen schön violetten Niederschlag von:

$$\begin{matrix} C_3N_3(OH)_2'O \\ C_3N_3(OH)_2'O \end{matrix}\!\!>\!Cu(NH_3)_2.$$

Durch die Einwirkung von Phosphorchlorid wird die Cyanursäure in Cyanurchlorid verwandelt:

$$C_3N_3(OH)_3 + 3\,PCl_5 = C_3N_3Cl_3 + 3\,HCl + 3\,POCl_3.$$

Thiocyansäure, NCSH.

(541) Diese Säure, welche auch die Namen Schwefelblausäure, Rhodanwasserstoffsäure und Sulfocyansäure führt, wurde von Bucholz schon 1798 beobachtet, aber erst 1808 durch Porret bekannt, welcher sie durch Kochen einer Kaliumsulfidlösung mit Berlinerblau erhielt; ihre quantitative Zusammensetzung wurde 1820 durch Berzelius bestimmt [3]).

Die Salze dieser Säure bilden sich durch directe Vereinigung von Schwefel mit Cyaniden; so erhält man leicht das Kaliumthiocyanat, wenn man Kaliumcyanid mit Schwefel oder entwässertes Blutlaugensalz mit Kaliumcarbonat und Schwefel zusammenschmilzt. Das Ammoniumsalz bildet sich, wenn man Blausäure mit Ammoniumpolysulfid erwärmt:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\!\!>\!S_2 + HCN = \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\!\!>\!S + NH_4SCN.$$

Ammoniumthiocyanat wird leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man ein Gemisch von Weingeist, concentrirtem Ammoniak und

[1]) Pogg. Ann. 20, 369. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 64, 307. — [3]) Schweig. Journ. 31, 42.

Schwefelkohlenstoff nach längerem Stehen erwärmt; es bildet sich dabei zuerst Ammoniumthiocarbonat und Thiocarbonat, welche beim Erwärmen sich unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzen (Millon):

$$CS\begin{matrix}<^{NH_2}_{SNH_4}\end{matrix} = NCS.NH_4 + H_2S.$$

$$CS\begin{matrix}<^{SNH_4}_{SNH_4}\end{matrix} = NCS.NH_4 + 2\,H_2S.$$

Am besten nimmt man auf 8 Theile Schwefelkohlenstoff 30 Theile Weingeist und 30 Theile concentrirtes Ammoniak und verdampft die Lösung, sobald der Schwefelkohlenstoff sich gelöst hat; beim Erkalten scheidet sich das Salz in Krystallen ab [1]). Setzt man zu einer Lösung des Ammonium- oder Kaliumsalzes eine Quecksilbernitratlösung, so erhält man einen weissen, schweren Niederschlag von Quecksilberthiocyanat, $(NCS)_2Hg$, der im trockenen Zustande leicht entzündlich ist und mit schwacher Schwefelflamme verbrennt und dabei einen sehr voluminösen Rückstand hinterlässt; dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Leitet man trockenen Schwefelwasserstoff über das erwärmte Quecksilbersalz, so erhält man die wasserfreie Thiocyansäure als eine sehr stechende, der concentrirten Essigsäure ähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 102,5° siedet (Vogel) und bei —12,5° zu sechsseitigen Säulen erstarrt. Wässerige Thiocyansäure erhält man leicht durch Destillation eines Thiocyanates mit verdünnter Schwefelsäure, wobei aber, zumal wenn die Säure nur mässig mit Wasser verdünnt ist, ein Theil unter Aufnahme von Wasser in Carbonylsulfid und Ammoniak zerfällt und sich zugleich etwas Perthiocyansäure bildet.

Die Thiocyansäure und ihre löslichen Salze werden durch Eisenchlorid tief blutroth gefärbt, indem sich Eisenthiocyanat bildet.

Aus Silbersalzen fällen die löslichen Thiocyanate alles Silber als Thiocyanat, selbst in Gegenwart stärkerer Säuren. Man benutzt daher eine Lösung des Kalium- oder Ammoniumsalzes von bestimmtem Gehalte, um die Menge des Silbers in einer Lösung zu bestimmen, indem man zu der letzteren etwas Salpetersäure und Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) setzt und dann die Lösung des Thiocyanates aus einer Bürette zutröpfelt, bis die Flüssigkeit eine schwach rothe Farbe annimmt, als Zeichen, dass alles Silber gefällt ist [2]).

Siliciumthiocyanat, $Si(SCN)_4$, entsteht durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Bleithiocyanat und bildet farblose, nadelförmige Krystalle, welche bei 142° schmelzen und gegen 300° sieden. Von Wasser wird es sehr rasch zersetzt unter Bildung von Kieselsäure und Thiocyansäure, weshalb es fortwährend die stechenden Dämpfe der letzteren ausstösst [3]).

---

[1]) Claus, Liebig's Annalen 179, 112. — [2]) Miquel, Bull. Soc. Chim. 25, 501. — [3]) Volhard, Journ. prakt. Chem. [2] 2, 217.

Perthiocyansäure, Persulfocyansäure oder Xanthanwasserstoff, $H_2C_2N_2S_3$.

(542) Die wasserfreie Thiocyansäure zerfällt leicht von selbst:

$$3\,CNSH = C_2N_2S_3H_2 + HCN.$$

Man erhält einen gelben Niederschlag von Perthiocyansäure, welche man viel einfacher gewinnt, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumthiocyanat mit Salzsäure behandelt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in kochendem Wasser, aus dem sie in langen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Die heisse Lösung giebt mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, $PbC_2N_2S_3$.

Dithiocyansäure, $H_2S_2C_2N_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht durch Einwirkung von Kalilauge auf Perthiocyansäure:

$$H_2S_3C_2N_2 + 2\,KOH = K_2S_2C_2N_2 + S + 2\,H_2O.$$

Verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus die Dithiocyansäure als gelben, amorphen Körper ab. Erwärmt man die Lösung des Kaliumsalzes, so geht es zum Theil in Kaliumcyanat über, und dieses findet vollständig statt, wenn man das trockene Salz schmilzt [1]).

Perthiocyan, $C_3N_3S_3H$.

Diese Verbindung, welche auch Pseudoschwefelcyan genannt wird, entsteht, wenn man Chlor in eine wässerige Lösung von Kaliumthiocyanat leitet oder die Lösung mit Salpetersäure gelinde erwärmt. Es ist ein amorphes, tiefgelbes Pulver, das in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist und sich in Schwefelsäure ohne Zersetzung löst.

Kanarin nennt man einen dem Perthiocyan ähnlichen Körper, welcher durch Einwirkung von Brom- oder Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumthiocyanat entsteht [2]). Nach Markownikow wendet man bei seiner Darstellung, statt Schwefelsäure, besser Salzsäure an, wobei die Temperatur nicht unter 80° sinken darf, um die Bildung von Perthiocyanat zu vermeiden. Der erhaltene, orangefarbige Niederschlag wird zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung erwärmt, wobei etwa vorhandenes Perthiocyanat in Kaliumcyanat und Kaliumthiocyanat verwandelt wird. Auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrate fällt die Kaliumverbindung des Kanarins aus, aus der man es mit Salzsäure abscheidet [3]).

Kanarin ist ein braunrothes, fast metallisch glänzendes Pulver, das in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit Entwickelung von Schwefeldioxyd löst. Es

[1]) Fleischer, Liebig's Ann. 179, 204. — [2]) Miller u. Proscherow, Wagner's Jahresber. 1884, S. 612. — [3]) Ibid. 613; Ber. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. S. 279.

wird als Farbstoff benutzt; Wolle nimmt es aus der schwach alkalischen Lösung leicht auf. Um es auf Wolle zu befestigen, muss es auf der Faser selbst erzeugt werden. Man bewerkstelligt dieses beim Kattundruck, indem man ein Gemisch von Aluminiumthiocyanat mit einem Oxydationsmittel aufdruckt. Die Farbe entwickelt sich dann langsam in der Kälte, schneller in der Wärme.

Kanarin entsteht auch bei der Elektrolyse von Thiocyanaten [1]). Tränkt man Wolle, Seide oder Baumwolle mit einer Lösung von Kaliumthiocyanat und bringt diese Stoffe zwischen Platinelektroden, so färben sie sich, wo die positive sie berührt, kanariengelb bis dunkelgelb (Goppelsröder).

Kanarin erzeugt nicht nur lebhafte, sondern auch sehr echte Töne, auf welche Säuren und kochende Seifenbäder ohne Einwirkung sind, und die am Lichte und an der Luft nur langsam abschwächen. Ausserdem hat es noch die Eigenschaft, sich als Beize mit Anilinfarben zu verbinden, wodurch man sehr verschiedenfarbige, lebhafte Töne erzeugen kann.

Cyansulfid oder Thiocyansäureanhydrid, $(CN)_2S$.

Um diese Verbindung darzustellen, setzt man Silberthiocyanat zu einer ätherischen Lösung von Cyanjodid, dampft ab und behandelt den Rückstand mit heissem Schwefelkohlenstoff [2]). Lässt man die Lösung auf 0° erkalten, so scheidet sich Cyansulfid in rhombischen Tafeln aus, welche scharf wie Cyanjodid riechen, bei 60° schmelzen, aber schon über 30° anfangen, sich zu verflüchtigen. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und werden durch Aetzkali in folgender Weise zersetzt:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\!\!>\!S + 2\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\!\!>\!S + \begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Cyanselenid, $(CN)_2Se$, erhält man, wenn man trockenes Silbercyanid zu einer Lösung von Selenbromid in Schwefelkohlenstoff fügt; es krystallisirt in Täfelchen und wird von Wasser in Selen, selenige Säure und Blausäure zersetzt [3]).

Cyanamid, $NC.NH_2$.

(543) Dieser Körper wurde von Bineau [4]) durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf gasförmiges Cyanchlorid erhalten; die erhaltene feste Masse hielt er für Chlorcyanammonium, $CN(NH_3)Cl$; aber Cloëz und Cannizzaro [5]) zeigten 1851, dass sie ein Gemenge von Ammoniumchlorid und Cyanamid ist:

---

[1]) Lidow, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, Ref. S. 252; Goppelsröder, ibid. S. 522. — [2]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. **70**, 36. — [3]) Schneider, Pogg. Ann. **129**, 364. — [4]) Ann. Chim. Phys. [2] **67**, 368 und **70**, 251. — [5]) Compt. rend. **31**, 62.

$$2N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + CNCl = NH_4Cl + N\begin{cases}CN\\H\\H\end{cases}.$$

Cyanamid erhält man am einfachsten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine kalte, nicht zu concentrirte Lösung von Schwefelharnstoff[1]):

$$CS(NH_2)_2 + HgO = CN(NH_2) + HgS + H_2O.$$

Das Quecksilberoxyd muss sehr fein geschlämmt sein, oder man kann auch ein dichtes, gefälltes anwenden und fügt es, in Wasser aufgeschwemmt, allmälig zu der Schwefelharnstofflösung. Ein Ueberschuss des Oxydes ist sorgsam zu vermeiden; das Ende der Reaction ist aber leicht zu erkennen, wenn man etwas von der Lösung von Filtrirpapier einsaugen lässt und dann einen Tropfen ammoniakalische Silberlösung hinzufügt, welche einen schwarzen Fleck erzeugt, so lange noch Schwefelharnstoff vorhanden ist. Wenn aller Schwefel entfernt ist, filtrirt man, dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf, welcher beim Verdunsten reines Cyanamid zurücklässt. Es bildet kleine, farblose, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche bei 40° schmelzen. Setzt man einige Tropfen Salpetersäure zu seiner Lösung, so geht es in Harnstoff über:

$$CN(NH_2) + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

Cyanamid ist eine schwache Base; das chlorwasserstoffsaure Salz, $CN(NH_2), 2HCl$, erhält man als ein leichtes, krystallinisches Pulver, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in wasserfreiem Aether leitet (Drechsel).

Der Wasserstoff des Cyanamids lässt sich auch durch Metalle ersetzen; setzt man zu seiner wässerigen Lösung eine ammoniakalische Silberlösung, so erhält man einen amorphen, gelben Niederschlag von $CN.NAg_2$, der aus heissem Ammoniak in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Wenn man einen Theil Natrium in 15 Theilen absoluten Alkohols auflöst und zu der kalten Lösung allmälig eine alkoholische Lösung von zwei Theilen Cyanamid fügt, so erhält man einen lockeren, krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $CN.NHNa$ hat (Drechsel).

Dicyandiamid, $C_2N_2(NH_2)_2$.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Cyanamid langsam verdampfen lässt[2]), oder eine ätherische Lösung des letzteren auf 150° erhitzt (Drechsel). Es bildet durchsichtige, rhombische Tafeln, welche bei 205° schmelzen. Erhitzt man es in einem raschen Strome von Aetherdampf, so spaltet es sich wieder in zwei Molekeln Cyanamid.

---

[1]) Volhard, Journ. prakt. Chem. [2] 9, 6 und Drechsel, ibid. 9, 284. — [2]) Haag, Ann. Chem. Pharm. 122, 22.

Tricyantriamid oder Cyanuramid, $C_3H_3(NH_2)_3$.

(544) Diese Verbindung, welche früher Melamin genannt wurde, ist von Liebig 1834 entdeckt worden [1]) und entsteht, wenn man das Monamid über 150° (Cloës und Cannizzaro) oder das Diamid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter heftiger Reaction die trimoleculare Verbindung entsteht. Ferner entsteht es, wenn man Melam (s. u.) mit verdünnter Kalilauge kocht. Es bildet grosse, glänzende, rhombische Octaëder, die unlöslich in Aether und Alkohol, wenig löslich in kaltem und leichter in kochendem Wasser sind. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze.

Melam, $\begin{matrix} C_3N_3 < \begin{matrix} (NH_2)_2 \\ NH \\ (NH_2)_2 \end{matrix} \\ C_3N_3 < \end{matrix}$. Liebig erhielt diesen Körper, als er einen Theil Kaliumthioncyanat mit zwei Theilen Salmiak erhitzte und den Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser und kohlensaurem Kalium in warmer Kalilauge löste, worauf sich beim Erkalten Melam als weisses, körniges Pulver abschied.

Ammelin, $C_3N_3 < \begin{matrix} (NH_2)_2 \\ OH \end{matrix}$, entsteht, wenn man Melam mit verdünnter Schwefelsäure oder Cyanuramid mit verdünnter Salpetersäure kocht:

$$C_3N_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O = C_3N_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix} + NH_3.$$

Aus der Lösung wird es durch Ammoniak als ein weisses Pulver gefällt; es ist eine schwache Base.

Ammelid, $C_6H_9N_9O_3$, wird erhalten, wenn man eine der vorhergehenden Verbindungen in Schwefelsäure löst und dann mit Alkohol fällt; es ist ein weisses in Säuren lösliches Pulver und als eine Verbindung von Ammelin mit der folgenden Verbindung zu betrachten.

Melanurensäure, $C_3N_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$, bildet sich neben Cyanursäure beim Erhitzen des Harnstoffes und ist ein in Wasser unlösliches, kreideähnliches Pulver, das in Alkalien löslich ist und beim Erhitzen damit unter Ausgabe von Ammoniak in Cyanursäure übergeht.

(545) Mellonverbindungen [2]). Wenn man die schon beschriebenen Verbindungen, sowie Ammoniumthiocyanat oder Quecksilberthiocyanat anhaltend erhitzt, so bleibt ein leichtes, gelbes, in Wasser unlösliches Pulver zurück, das Mellon genannt wird; die Zusammensetzung desselben ist nicht sicher bekannt, doch nähert sie sich

[1]) Ann. Chem. Pharm. **10**, 18 und **26**, 187. — [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **10**, 8; **50**, 30; **57**, 111; **61**, 262 und **95**, 257.

der Formel C_9N_{12}. Durch siedende Salpetersäure wird es allmälig in Cyanursäure verwandelt. Schmilzt man Mellon mit Kaliumthiocyanat, so erhält man das Kaliumsalz der dreibasischen Mellonwasserstoffsäure, $C_9N_{13}H_3$; dasselbe Salz entsteht auch beim Erhitzen von Kaliumthiocyanat:

$$13\,KSCN = K_3C_9N_{13} + 4\,CS_2 + 5\,K_2S.$$

Am leichtesten aber erhält man dieses Salz nach Liebig, wenn man zu sieben Theilen geschmolzenem Kaliumthiocyanat allmälig drei Theile Antimonchlorid setzt und dann so stark erhitzt, dass das gebildete Antimonsulfid schmilzt. Die erkaltete Masse wird mit kochendem Wasser ausgelaugt, aus der Lösung das Kaliumsulfid durch Zusatz von Bleihydroxyd entfernt und kochend filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich feine, seideglänzende Nadeln von $K_3C_9N_{13} + 3\,H_2O$ aus. Dasselbe Salz erhält man in fast reinem Zustande, wenn man Melam so lange erhitzt, als sich noch Gase entwickeln, und den Rückstand mit Kaliumcarbonat zusammenschmilzt (Volhard). Setzt man Essigsäure zu der concentrirten Lösung dieses Salzes, so fällt das einfachsaure Salz, $HK_2C_9N_{13}$, in glänzenden Blättchen nieder, während Salzsäure einen weissen Niederschlag des zweifachsauren Salzes, $H_2KC_9N_{13}$, giebt. Setzt man Silbernitrat zu der Lösung von Kaliummellonid, so fällt Silbermellonid, $Ag_3C_9N_{13}$, als weisser Niederschlag aus, welcher durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff die freie Mellonwasserstoffsäure, $H_3C_9N_{13}$, liefert, welche in Wasser leicht löslich ist, stark sauer reagirt und beim Erhitzen in Ammoniak und Mellon zerfällt.

Cyamelursäure, $(HO)_3C_6N_7$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht neben Melanurensäure und Ammoniak, wenn man Kaliummellonid mit concentrirter Kalilauge kocht. Es bildet nadelförmige Krystalle und giebt mit Mineralsäuren einen krystallinischen Niederschlag von Cyamelursäure, welche ziemlich leicht in heissem und wenig in kochendem Wasser löslich ist.

Ueber die Constitution der polymeren Cyanverbindungen.

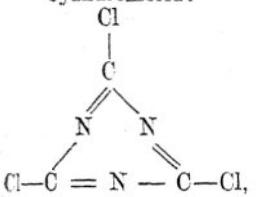
(546) In der Einleitung zu den Cyanverbindungen ist schon die chemische Constitution des Radicals Cyan erklärt worden; wie wir im Vorhergehenden gesehen, haben die flüchtigen Cyanverbindungen die Eigenthümlichkeit, sich leicht in Verbindungen von höherem Moleculargewicht umzuwandeln oder sich zu polymerisiren (πολυμερής, aus vielen Theilen bestehend) und die so erhaltenen, polymeren Körper gehen unter gewissen Umständen wieder in die einfachen über. Von diesen sind die Oxysäuren, die Chloride und Amide am besten erforscht und ihre gegenseitigen Beziehungen lassen sich am einfachsten durch die folgenden Constitutionsformeln erklären:

Cyanchlorid: $N{\equiv}C{-}Cl$.

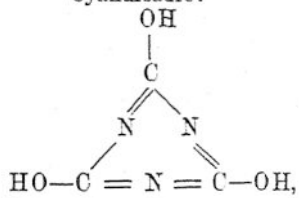
Cyansäure: $N{\equiv}C{-}O{-}H$.

Cyanamid: $N{\equiv}C{-}N\langle{}^{H}_{H}$

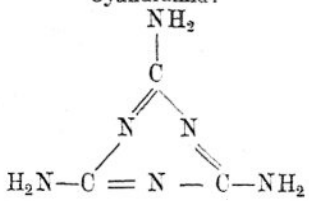
Cyanurchlorid:



Cyanursäure:

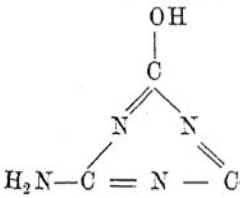


Cyanuramid:

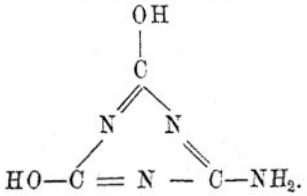


Ammelin und Melanurensäure sind Verbindungen, welche zwischen Cyanursäure und Cyanuramid stehen, und das Melam entsteht durch Austritt von NH_3 aus zwei Molekeln Cyanuramid, deren Reste sich dann verbinden:

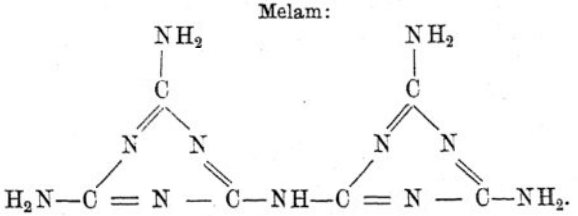
Ammelin:



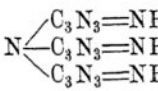
Melanurensäure:



Melam:



Die Mellonwasserstoffsäure endlich enthält das dreiwerthige Radical Tricyan, C_3N_3, dreimal, und ihre Constitution ist wohl die folgende:



Guanidin, CH_5N_3.

(547) Diese kräftige Base, welche Strecker[1]) zuerst durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Guanin, $C_5H_5N_5O$, einer im Guano enthaltenen Verbindung, erhielt, kann auch durch verschiedene andere Reactionen dargestellt werden. So entsteht sie, wenn man Chlorpicrin (Nitrochloroform), CCl_3NO_2, ein Substitutionsproduct

[1]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 151.

des Sumpfgases, mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf 100° erhitzt[1]):

$$CCl_3NO_2 + 3NH_3 = CH_5N_3.HCl + 2HCl + HNO_2.$$

Da ein Ueberschuss von Ammoniak nothwendig ist, so entsteht natürlich keine salpetrige Säure, sondern Wasser und freier Stickstoff, weshalb man, des hohen Druckes wegen, starke Glasröhren anwenden muss.

Chlorwassertoffsaures Guanidin bildet sich auch, wenn man eine alkoholische Lösung von Cyanamid und Salmiak erhitzt[2]):

$$CN_2H_2 + NH_4Cl = CN_3H_6Cl.$$

Anstatt Cyanamid erst darzustellen, kann man natürlich auch Cyanchlorid oder noch besser Cyanjodid mit alkoholischem Ammoniak erhitzen, da sich dann das leicht in Weingeist lösliche Ammoniumjodid bildet[3]).

Wenn man Carbonylchlorid auf trockenes Ammoniak einwirken lässt, so entstehen neben Harnstoff kleine Mengen von Cyanursäure, Ammelid und Guanidin[4]).

Am besten stellt man sich jedoch das Guanidin aus Ammoniumthiocyanat dar[5]). Man erhitzt letzteres 20 Stunden lang auf ungefähr 190°, wobei der entstehende Schwefelharnstoff sich zuerst unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in Cyanamid verwandelt, welches sich dann mit dem noch vorhandenen Ammoniumthiocyanat wie folgt umsetzt:

$$CN(NH_2) + CN.SNH_4 = CNH(NH_2)_2.CNSH.$$

Man erhält auf diese Weise einen Rückstand von thiocyansaurem Guanidin, während reichliche Mengen von Ammoniumthiocarbonat sublimiren, dessen Bildung weiter unten erklärt werden soll.

Aus dem Thiocyanat erhält man leicht andere Guanidinsalze und die freie Base. Um dieselben darzustellen, löst man 100 g in wenig heissem Wasser auf und setzt eine concentrirte Lösung von 58 g reinem Kaliumcarbonat zu, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol; Kaliumthiocyanat wird gelöst, während kohlensaures Guanidin, $2(CH_5N_3)$, CO_3H_2, zurückbleibt, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen kann. Dasselbe liefert durch Behandlung mit Säuren die anderen Guanidinsalze, von denen das in Tafeln krystallisirende Nitrat, $CH_5N_3.NO_3H$, sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet. Das Sulfat bildet ziemlich leicht lösliche Krystalle und giebt, mit Barytwasser zersetzt, die freie Base, welche beim Verdunsten im luftverdünnten Raume als krystallinische, kaustisch schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse zurückbleibt, welche an der Luft rasch Feuchtigkeit und Kohlendioxyd anzieht.

---

[1]) Hofmann, Zeitschr. f. Chem. [2] 2, 1073 und 4, 721. — [2]) Erlenmeyer, ibid. [2] 2, 28. — [3]) Bannow, Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 161. — [4]) Bouchardat, Compt. rend. 69, 981. — [5]) Volhard, Journ. prakt. Chem. [2] 9, 6 und Delitsch, ibid. 1.

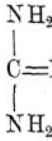
Erhitzt man Guanidin mit verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt es sich in Harnstoff:

$$C(NH)(NH_2)_2 + H_2O = NH_3 + CO(NH_2)_2.$$

Kalte Kalilauge zersetzt das Thiocyanat in ähnlicher Weise:

$$CNH(NH_2)_2NCSH + KOH = CO(NH_2)_2 + NCSK + NH_3.$$

Diese Reactionen, sowie alle Bildungsweisen des Guanidins, zeigen, dass es die folgende Constitution hat:



(548) Das Guanidin, sowie die im Vorhergehenden beschriebenen Amidoverbindungen, entstehen beim Erhitzen des Harnstoffes und Schwefelharnstoffes. Was ihre Bildung betrifft, so geben die folgenden Gleichungen darüber Auskunft; die mit Namen bezeichneten Körper sind diejenigen, welche als Endproducte auftreten.

I. Einwirkung von Wärme auf Harnstoff[1]).

a. $2\,CO(NH_2)_2 = \overset{\text{Biuret}}{(CO.NH_2)_2NH} + \overset{\text{Ammoniak}}{NH_3}.$

b. $CO(NH_2)_2 = CN.ONH_4 + CNOH + NH_3.$

c. $CN(NH_2)_2 = CN.NH_2 + H_2O.$

d. $CN.OH + H_2O = CO_2 + NH_3.$

e. $CO_2 + 2\,NH_3 = \overset{\text{Ammoniumcarbonat}}{CO(NH_2)ONH_4}.$

f. $2\,CN.OH + CN.NH_2 = \overset{\text{Melanurensäure}}{C_3N_3(OH)_2NH_2}.$

g. $3\,(CN.OH = \overset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3(OH)_3}.$

II. Einwirkung von Wärme auf Schwefelharnstoff[2]).

a. $CS(NH_2)_2 = H_2S + CN.NH_2.$

b. $CN.NH_2 + CN.SNH_4 = \overset{\text{Guanidinthiocyanat}}{C(NH_2)_2NH,\ CNSH}.$

c. $CN.SNH_4 + 2\,H_2S = \overset{\text{Ammoniumthiocarbonat}}{CS(SNH_4)_2}.$

d. $3\,C(NH_2)_2NH.CNSH = 2\,C_3N_3(NH_2)_3 + 3\,H_2S.$

e. $2\,C_3N_3(NH_2)_3 = \overset{\text{Melam}}{[C_3N_3(NH_2)_2]_2NH} + NH_3.$

[1]) Drechsel, Journ. prakt. Chem. [2] 9, 284. — [2]) Volhard, ibid. [2] 9, 6.

Phosphortricyanid, $P(CN)_3$.

(549) Um diese Verbindung darzustellen, erhitzt man ein Gemisch von Phosphortrichlorid mit trockenem Silbercyanid in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 120° bis 140°. Man öffnet dann die erkalteten Röhren, dunstet den Ueberschuss des Phosphortrichlorides bei gelinder Wärme ab, bringt den Rückstand in eine tubulirte Retorte und erhitzt im Oelbade auf 130° bis 140° in einem Strome von Kohlendioxyd, wobei das Phosphortricyanid in langen, glänzenden, weissen Nadeln oder dicken Tafeln sublimirt. Es entzündet sich beim gelinden Erhitzen an der Luft und brennt mit glänzend weisser Flamme; Wasser zersetzt es in Blausäure und phosphorige Säure [1]):

$$P(CN)_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCN.$$

Arsentricyanid, $As(CN)_3$.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von fein vertheiltem Arsenik auf Jodcyan, bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. Es bildet gelbliche, mikroskopische Krystalle, welche vom Wasserdampfe der Luft allmälig, vom Wasser sofort zersetzt werden, unter Bildung von arseniger Säure und Cyanwasserstoffsäure.

Borcarbid oder Kohlenstoffborid, BC oder B_2C_2.

Entsteht durch Erhitzen einer Mischung von Borsäureanhydrid mit Kohle im elektrischen Ofen und bildet ein graphitähnliches Pulver, welches bei sehr hoher Temperatur schmilzt und in Sauerstoffgas nur schwer verbrennt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist Borcarbid unlöslich und zersetzt sich dasselbe beim Schmelzen mit Alkalien [2]). Ein anderes Kohlenstoffborid von der Zusammensetzung CB_6 wird erhalten durch Erhitzen von 66 Theilen amorphem Bor mit 12 Theilen Kohle (aus Zucker dargestellt) im elektrischen Ofen oder auch durch Auflösen dieser zwei Elemente in Eisen, Kupfer oder Silber bei sehr hoher Temperatur und Entfernung des Metalles durch Behandlung mit Königswasser. Es bildet sehr harte, schwarze und glänzende Krystalle, welche ein specifisches Gewicht von 2,41 besitzen. Bei einer Temperatur von ca. 1000° wird die Verbindung von Chlor und Sauerstoff angegriffen; dasselbe findet auch durch Schmelzen mit Alkalien statt. Das Pulver ist hart genug, um Diamant zu ritzen, dasselbe ist aber weniger hart als Diamantstaub [3]).

---

[1]) Wehrhane und Hübner, Ann. Chem. Pharm. **128**, 254 und **132**, 277. — [2]) Mühlhäusen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 92. — [3]) Moissan, Compt. rend. **118**, 556.

Leuchtgas.

(550) In England, wo die Steinkohle zuerst als Brennmaterial angewandt wurde, hat man auch schon früh die Beobachtung gemacht, dass sich beim Erhitzen derselben in verschlossenen Gefässen ein brennbares Gas entwickelt. So erwähnt Hales in seiner „Pflanzenstatik, 1726“, dass er durch Destillation von 128 Gran Newcastle-Kohlen 180 Cubikzoll Gas erhalten habe, welches 51 Gran wog, und Dr. Watson, Bischof von Llandaff, gab in seinen chemischen Untersuchungen an, dass dieses Kohlengas nicht an Leuchtkraft verliere, wenn es durch Wasser geleitet werde. Die praktische Anwendung dieser Entdeckung verdanken wir dem Schotten William Murdoch, welcher in Redruth in Cornwall wohnte, wo er 1792 sein Haus mit Gas beleuchtete, welches er durch Destillation von Steinkohlen in eisernen Retorten darstellte und durch verzinnte eiserne oder kupferne Röhren leitete. Murdoch trat später in die berühmte Maschinenfabrik von Boulton und Watts in Soho bei Birmingham ein, und beleuchtete 1798 die Fabrikgebäude mit Gas, und 1802 wurden dieselben zur Feier des Friedens von Amiens mit Gasflammen illuminirt. Zwischen 1802 und 1805 unternahm er die Einrichtung, die grosse Baumwollspinnerei von Philipps und Lee in Manchester mit Gas zu beleuchten, und der glückliche Erfolg fachte den Eifer anderer unternehmender Köpfe an, von denen Dr. Henry in Manchester und der Mechaniker Clegg zu nennen sind. Besonders der Letztere hat sich grosse Verdienste um die weitere Entwickelung der Gasindustrie erworben; die von ihm ersonnenen Apparate und Einrichtungen sind bis jetzt in ihren wesentlichen Theilen fast genau so geblieben, wie sie vor mehr als 60 Jahren waren.

Die Beleuchtung der Strassen durch Gas fing in London 1812 an und in Paris nach dem Frieden von 1815, von da an fand das Leuchtgas allmälig Eingang in allen Ländern.

Wenn Steinkohle bei Luftabschluss erhitzt wird, so bilden sich die verschiedenartigsten Producte, welche in drei Klassen zerfallen. Ausser Leuchtgas, welches ein Gemisch von verschiedenen gasförmigen Körpern ist, erhält man eine dicke, schwarze, übelriechende Flüssigkeit, den Steinkohlentheer, und ein wässeriges Destillat, das Ammoniak, kohlensaures Ammonium und andere Körper enthält und Gaswasser oder Ammoniakwasser genannt wird.

(551) Die trockene Destillation der Steinkohlen wird in langen Hohlcylindern vorgenommen, welche in der Technik Retorten genannt werden. Clegg benutzte gusseiserne Retorten, welche jetzt fast allgemein durch thönerne ersetzt sind; die verschiedenen Formen derselben sind in Fig. 229 bis 231 (a. f. S.) dargestellt. Sie sind 0,4 bis 0,6 m breit, 0,3 bis 0,4 m hoch, haben eine Länge von 2 bis 2,5 m und

werden mit 75 bis 100 kg Steinkohlen beschickt. Der ganze Retortenkörper liegt im Ofen und an ihn wird durch Kitt und Schrauben ein gusseisernes Mundstück befestigt, das in Fig. 232 und 233 dargestellt ist. Dasselbe ist mit einem Abzugsrohr *d* versehen und wird, wenn die

Fig. 229.

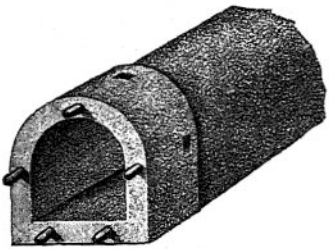


Fig. 230.

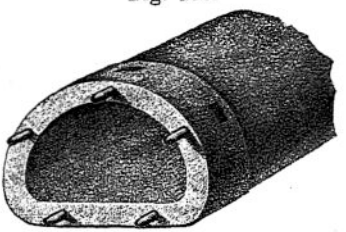


Fig. 231.

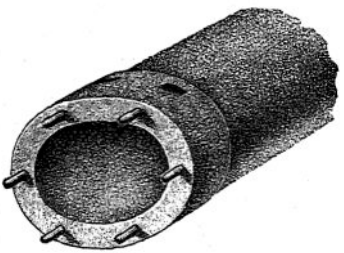


Fig. 232.

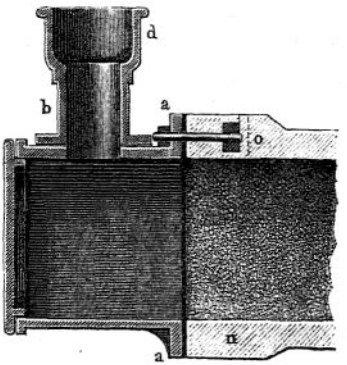


Fig. 233.

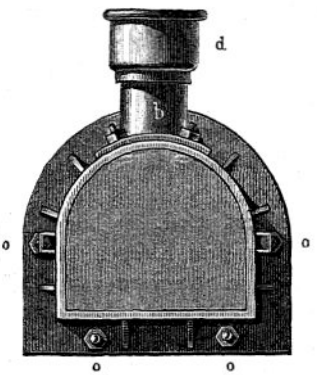
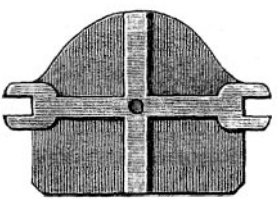


Fig. 234.



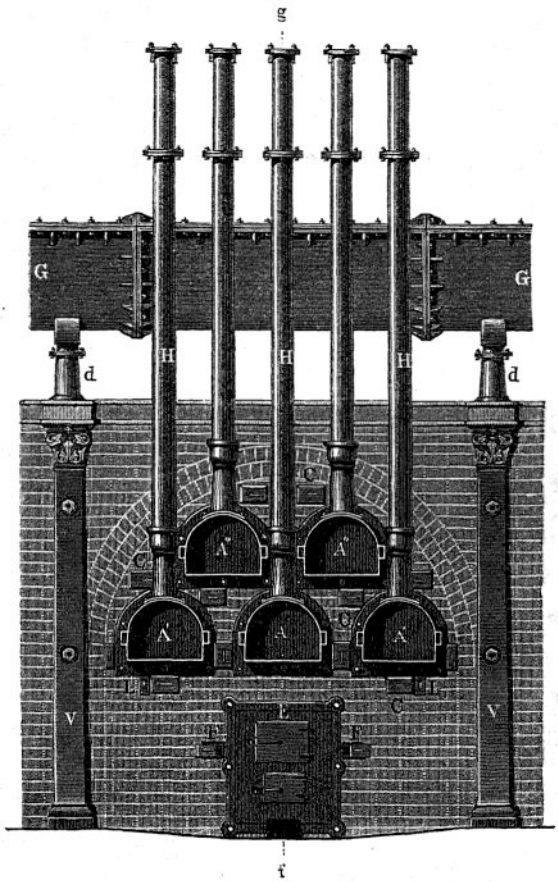
Retorte beschickt ist, durch einen eisernen Deckel (Fig. 234) geschlossen, welcher vermittelst Schienen und Schrauben fest angepresst wird.

Die Thonretorten bekommen, dem Feuer ausgesetzt, bald Risse und Sprünge, können aber trotzdem lange diensttauglich erhalten werden, wenn man die schadhaften Stellen mit Thon verschmiert. Da so in der Regel jede Retorte aus mehreren zusammengekitteten Stücken besteht, ist man in England noch einen Schritt weiter gegangen und

baut Retorten aus feuerfesten Steinen und feuerfestem Thonmörtel auf. Die dazu benutzten Dinassteine bestehen fast ganz aus Kieselerde mit nur wenig Bindemittel.

Eine andere Form sind die sogenannten „durchgehenden Retorten“, welche an jedem Ende ein Mundstück haben und daher von beiden Seiten beschickt werden können. In einer solchen kann man in 24 Stunden aus 1000 kg Steinkohlen über 280 cbm Gas gewinnen.

Fig. 235.

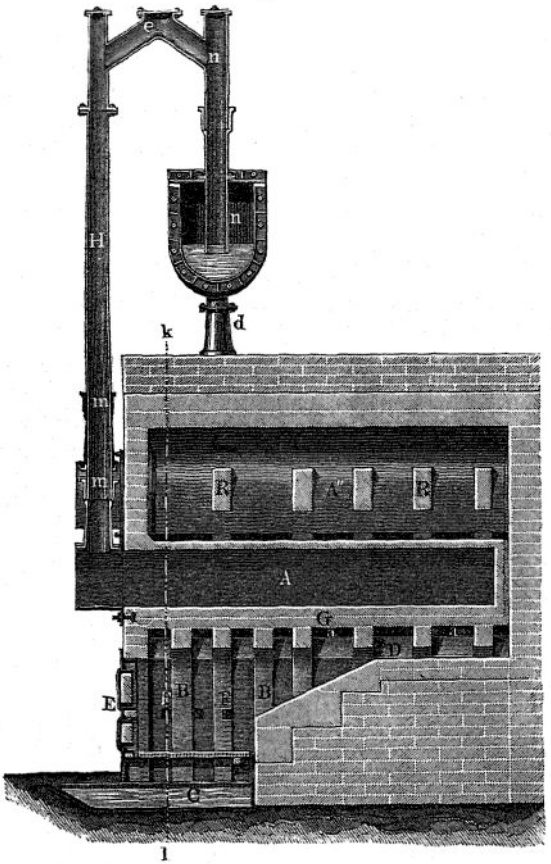


Gewöhnlich liegen in einem Ofen mehrere Retorten, welche mit Coks geheizt werden; die Einrichtung eines solchen Ofens zeigen Fig. 235 und 236. Die in den Retorten sich bildenden flüchtigen Producte müssen zunächst zur weiteren Reinigung und Trennung gesammelt werden. Das Gefäss *G G*, welches diesen Zweck erfüllt, wird die Vorlage genannt. Die Gase und Dämpfe gehen von den Retorten durch die aufsteigenden Röhren *HH* und die absteigende *nn*, Fig. 236 (a. f. S.), in die Vorlage, welche eine Schicht Wasser enthält, in welche die Röhre *nn* eintaucht. Auf diese Weise ist eine jede Retorte von der anderen „hydraulisch“ abgesperrt, was nothwendig ist, damit, wenn eine zu einer frischen Beschickung geöffnet wird, das sich in den anderen entwickelnde Gas nicht in die Luft entweichen kann.

(552) Aus der Vorlage fliessen das Gaswasser und der Theer durch eine besondere Röhre nach der Theercisterne, während das Gas durch ein anderes Röhrensystem nach den Reinigungsapparaten geht.

Da aber dasselbe in den Retorten sich rasch entwickelt und noch durch eine Wassersäule abgesperrt ist, so übt es auf die Retortenwände einen ziemlichen Druck aus, welcher nachtheilig wirkt, weil er einerseits einen Verlust herbeiführt, indem ein Theil des Gases durch die porösen Wände entweicht, und andererseits wird die Leuchtkraft des Gases vermindert, wenn es mit den glühenden Wänden längere Zeit in Berührung bleibt, da die Kohlenwasserstoffe, welche sein Leuchtvermögen bedingen, zum Theil in Sumpfgas und Gaskohle zersetzt werden. Man sucht deshalb den Druck in den Retorten möglichst zu reduciren und verbindet die Vorlage mit einer Luftpumpe, welche „Exhaustor“ genannt wird. Das aus demselben austretende Gas enthält noch immer Theerbestandtheile, die sich nicht verdichten konnten und als feine Tröpfchen oder Nebel mitgerissen wurden. Um dieselben zu entfernen, wird das Gas durch ein System von aufrecht stehenden, etwa 4 m langen Kühlröhren (Fig. 237 und 238) geleitet, welche im Freien stehen, in denen sich der Theer verdichtet und in dem Kasten *a* ansammelt, von wo aus er ebenfalls nach der Theercisterne abfliesst. Zur weiteren Reinigung wird das Gas mit Wasser gewaschen, wodurch ihm noch Theer, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. s. w., die sich vorher nicht verdichtet haben, entzogen werden. Die Waschapparate, unter dem englischen Namen „Scrubbers“ bekannt, sind in Fig. 239 (a. S. 780) dargestellt.

Fig. 236.



Es sind aufrechte, eiserne Behälter, die mit Coks oder Ziegelsteinen gefüllt sind, welche von oben durch Wasserstrahlen benetzt werden; am besten benutzt man dazu das Ammoniakwasser, welches den Schwefelwasserstoff in Schwefelammonium und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff in Ammoniumthiocarbonat verwandelt, die sich im Wasser lösen.

Vollständig lassen sich so diese Körper, die aus Schwefelkies entstehen, der stets in den Steinkohlen vorhanden ist, auf diese Weise

Fig. 237.

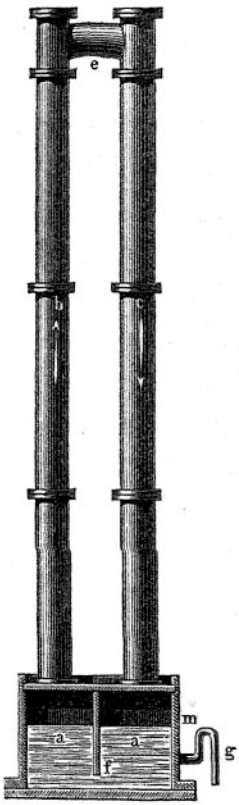
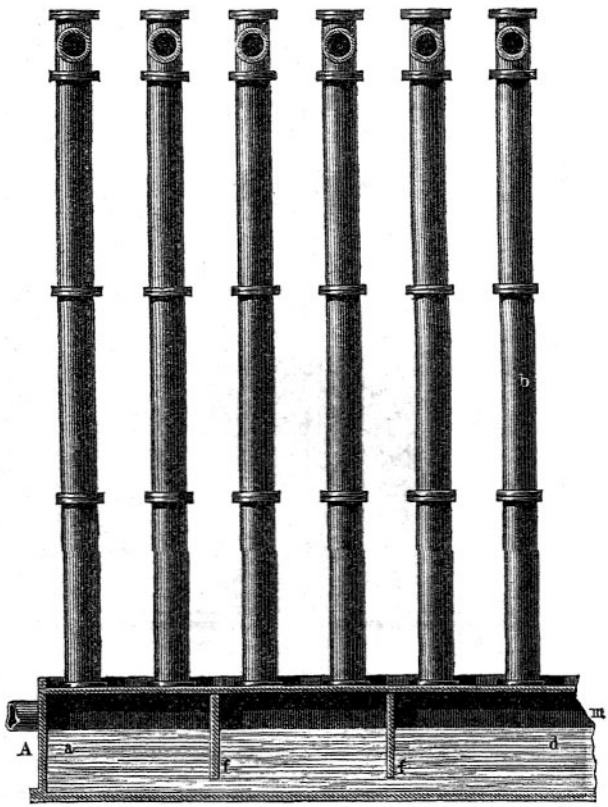


Fig. 238.



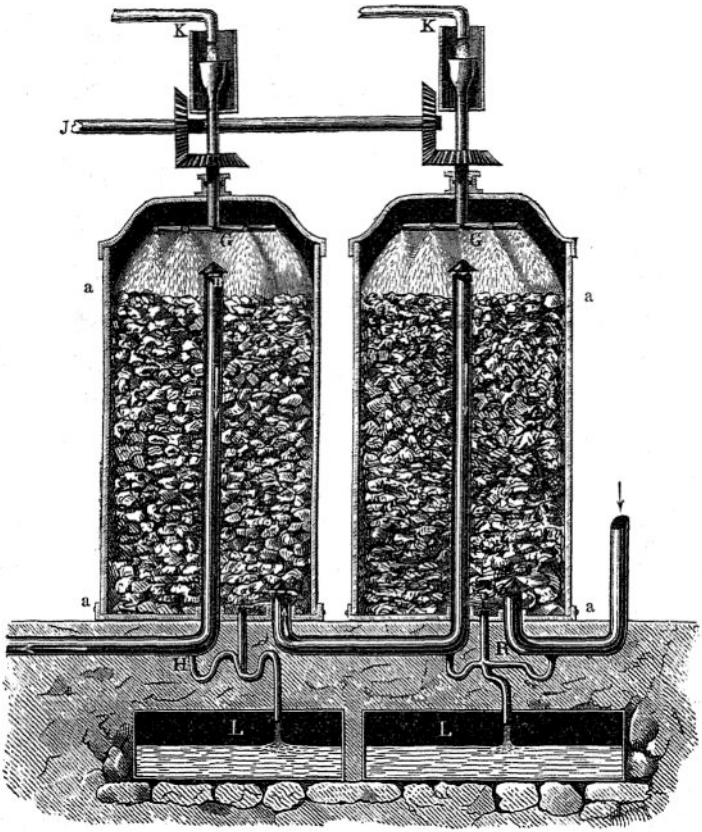
nicht entfernen, eine sorgfältige Reinigung ist indess nothwendig, da beim Verbrennen des Gases sich das unangenehm riechende und schädliche Schwefeldioxyd bildet, von dem schon genug in unsere Atmosphäre durch das Brennen von Steinkohlen gelangt. Das Gas enthält ferner noch beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd, welches das Leuchtvermögen vermindert und daher ebenfalls so vollständig als möglich weggeschafft werden muss.

(553) Das zuerst zur Reinigung eingeführte Mittel, welches noch jetzt im Gebrauch ist, besteht aus gelöschtem Kalk, welcher im feuchten

Zustande in einer etwa 6 cm hohen Schicht auf Horden ausgebreitet wird, durch welche das Gas streicht.

Der gebrauchte Gaskalk, welcher einen widerlichen Geruch besitzt, enthält das Carbonat, Sulfid, Sulfat, Cyanid [1]) und Thiocyanat des Calciums; die beiden letzteren Verbindungen bilden sich aus dem im Gase stets enthaltenen Cyan und der Thiocyansäure.

Fig. 239.



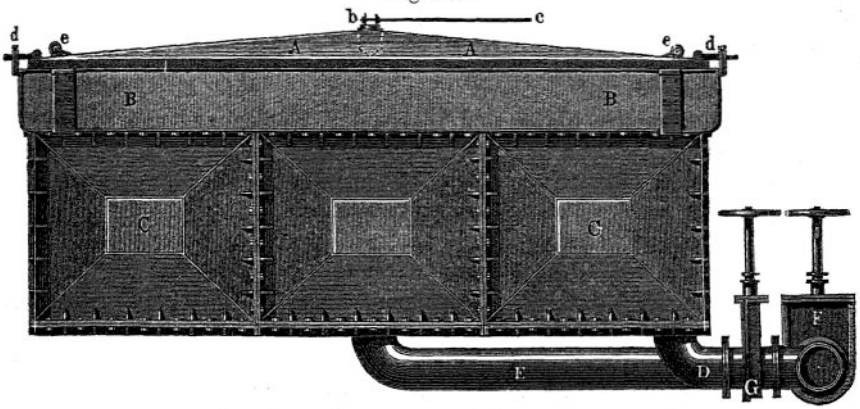
Ein anderes Reinigungsverfahren besteht in der Anwendung der Laming'schen Masse, welche ein Gemisch aus gelöschtem Kalk, Sägespänen und einer Lösung von Eisenvitriol ist, welches man 24 Stunden an der Luft liegen lässt, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, welches den freien und den im Schwefelammonium enthaltenen Schwefelwasserstoff absorbirt, während der Aetzkalk die anderen, oben

[1]) Die Reinigungsmasse wird gegenwärtig auf Cyankalium verarbeitet, welches in den Goldfeldern von Afrika und Amerika zur Extraction des Goldes Anwendung findet.

erwähnten Verbindungen aufnimmt. Das im Gemisch enthaltene Calciumsulfat hält das kohlensaure Ammoniak zurück, indem es sich damit in Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat umsetzt.

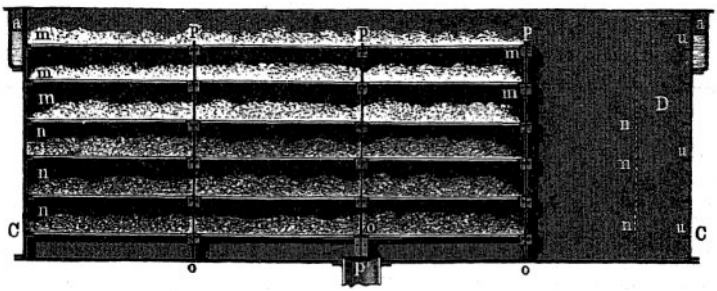
Wenn die Masse erschöpft ist, so enthält sie der Hauptsache nach Eisensulfid, freien Schwefel und Calciumcarbonat; das Eisensulfid, FeS, ist darin in sehr fein vertheiltem Zustande enthalten und absorbirt, der Luft ausgesetzt, rasch Sauerstoff und verwandelt sich wieder in Eisen-

Fig. 240.



vitriol (Eisensulfat), das sich mit dem Calciumcarbonat in Calciumsulfat und Eisencarbonat umsetzt. Das letztere Salz giebt dann leicht Kohlendioxyd ab und nimmt Sauerstoff auf, wodurch wieder Eisenoxyd gebildet wird. Man kann daher das Laming'sche Mittel ohne

Fig. 241.



weitere Kosten wieder beleben und anwenden, bis endlich durch Absatz von Theer und Ausscheidung von zu viel Schwefel es unwirksam wird.

Eisenoxyd allein wird ebenfalls zur Reinigung des Gases angewandt, wie schon bei Schwefel erwähnt wurde. Die Einrichtung der Reinigungsapparate zeigt Fig. 240 und 241. Aus denselben wird es in die grossen, zur Aufbewahrung bestimmten Gasbehälter geleitet, die gewöhnlich, aber unrichtig, Gasometer genannt werden.

(554) Das gereinigte Leuchtgas ist ein Gemisch von brennbaren Gasen und Dämpfen, welche in zwei Klassen zerfallen; in solche, die mit leuchtender Flamme, und solche, welche mit nicht leuchtender oder nur wenig leuchtender Flamme verbrennen.

Die wichtigsten der ersten Klasse, welche schwere Kohlenwasserstoffe genannt werden, sind:

Aethylen oder Elayl . .	C_2H_4,	Acetylen	C_2H_2 [1]),
Propylen	C_3H_6,	Allylen	C_3H_4,
Butylen	C_4H_8,	Benzoldampf . . .	C_6H_6.

Von diesen kommen nur Aethylen, Propylen und Benzol in erheblicher Menge vor.

Die der zweiten Klasse sind Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas; ausserdem enthält Leuchtgas immer etwas Sauerstoff und Stickstoff und mehr oder weniger der oben erwähnten Verunreinigungen, welche nicht leicht vollständig zu entfernen sind.

Die Zusammensetzung des Leuchtgases wechselt je nach der Art der Steinkohle, welche zu seiner Bereitung angewendet wurde, sowie nach der Art des Erhitzens. Cannelkohle liefert ein Gas, welches sich durch seine grosse Leuchtkraft auszeichnet, während das aus gewöhnlicher Steinkohle dargestellte weniger hell leuchtet.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung verschiedener Sorten von Gas mit Angabe der Orte seiner Fabrikation und der Chemiker, welche es analysirten:

	Aus Cannelkohle				Aus gewöhnlicher Steinkohle	
	Manchester Bunsen und Roscoe	Manchester C. R. A. Wright	Rochdale C. R. A. Wright	London Frankland	London Frankland	Heidelberg Landolt
Wasserstoff	45,58	52,71	53,44	35,94	50,05	44,00
Sumpfgas	34,90	31,05	29,87	41,99	32,87	38,40
Kohlenoxyd	6,64	4,47	5,86	10,07	12,89	5,73
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	6,46	11,19	10,83	10,81	3,87	7,27
Stickstoff	2,46	—	—	—	—	4,23
Kohlendioxyd . . .	3,67	0,58	—	1,19	0,32	0,37
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff.	0,29	—	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Während des Druckes dieses Bogens wird die fabrikmässige Darstellung des Acetylens, welche dem Amerikaner T. L. Wilson gelungen ist, bekannt (siehe Calcium). Diese Erfindung dürfte zunächst im Dienste der Beleuchtungstechnik ausgenutzt werden und möglicherweise eine Umwälzung in derselben hervorrufen.

(555) Das Gas, welches sich im Anfang der Destillation entwickelt, enthält mehr schwere Kohlenwasserstoffe, als das, welches später gebildet wird; es besitzt daher ein grösseres specifisches Gewicht und Leuchtvermögen, als das sich gegen das Ende der Operation bildende, wie dieses von Dr. Henry zuerst gezeigt wurde, welcher folgende Tabelle giebt:

Zeit des Erhitzens	Specif. Gewicht	Wasserstoff	Sumpfgas	Schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Stickstoff
1 Stunde	0,633	8,3	70,8	12,3	5,8	2,7
5 Stunden	0,500	21,3	56,0	7,0	11,0	4,7
10 Stunden	0,345	60,0	20,0	0,0	10,0	10,0

Aehnliche Resultate erhielten Erdmann und Kornhardt, als sie das specifische Gewicht von der ersten bis zur sechsten Stunde ermittelten:

Zeit	1	2	3	4	5	6
Erdmann	0,60	0,52	0,43	0,37	0,37	0,30
Kornhardt	0,416	0,397	0,353	0,282	0,240	—

Es ergiebt sich hieraus, dass die Destillation nicht zu lange fortgesetzt werden darf, da sich zuletzt ein Gas entwickelt, welches kaum noch Leuchtkraft besitzt, und es ist daher nöthig, dieselbe während der Destillation von Zeit von Zeit zu bestimmen. Wenn die Destillation bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur vor sich geht, so erhält man wenig Gas und viel Theer, wird aber die Temperatur zu hoch gehalten, so erhält man ein Gas, dessen Leuchtkraft sehr gering ist, da es viel Sumpfgas und freien Stickstoff enthält, was daher rührt, dass, wie schon erwähnt, die schweren Kohlenwasserstoffe dann zum Theil in Sumpfgas und Gaskohle zerfallen und das Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt wird.

Die folgende Tabelle enthält die Mengen der verschiedenen Producte in Procenten, welche bei der Destillation von 100 Tonnen (1 Tonne = 1000 kg) eines Gemisches gleicher Theile von Cannelkohle und gewöhnlicher Steinkohle erhalten wurden, welches gewöhnlich in England angewandt wird und das im Durchschnitt 10000 Cubikfuss (1 Cubikfuss = 28,3 Liter) Gas liefert:

	Gas	Theer	Ammoniakwasser	Coks
Im Mittel (Muspratt)	22,25	8,50	9,50	59,75
Manchester	20,01	7,85	7,14	65,00
Dukinfield	20,40	6,40	5,40	67,84
Macclesfield	20,70	7,50	5,80	65,00

Diese Zahlen zeigen, dass auch bei Anwendung desselben Kohlengemenges die Ausbeute an Gas, Theer, Gaswasser und Coks wechselnd ist, was theils auf verschiedener Zusammensetzung der Kohlen, theils auf ungleichmässigem Erhitzen beruht.

(556) Holzgas[1]). Die Idee, Leuchtgas aus Holz darzustellen, hatte schon am Ende des vorigen Jahrhunderts der französische Ingenieur Le Bon; aber sie kam nicht zur praktischen Ausführung, da es ihm nicht gelang, auf diese Weise ein brauchbares Leuchtgas zu gewinnen. Der Grund ist der, dass Holz bei trockener Destillation wenig oder keine schweren Kohlenwasserstoffe bildet, sondern hauptsächlich Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und etwas Sumpfgas; nebenbei aber entstehen eine Anzahl flüchtiger, leicht verdichtbarer Dämpfe. Pettenkofer beobachtete nun 1849, dass, wenn diese Dämpfe einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, sie sich zum Theil in schwere Kohlenwasserstoffe verwandeln. Dieser Beobachtung gewann Riedinger die praktische Seite ab und führte das Holzgas in verschiedenen Städten Süd- und Mitteldeutschlands und der Schweiz ein, wo das Kiefernholz in reichlicher Menge wächst.

Die Retorten für das Holzgas bestehen aus Gusseisen und werden erst, wenn sie zur Rothgluth erhitzt sind, mit soviel Holz beschickt, als sie zu fassen im Stande sind. Die Gase und Dämpfe entwickeln sich so sehr rasch und kommen reichlich mit den glühenden Retortenwänden in Berührung, wodurch sich die erforderliche Menge von schweren Kohlenwasserstoffen bildet. Die Vorlage ist grösser als die für Steinkohlengas und wird durch Wasser abgekühlt, was nothwendig ist, weil sich das Gas so sehr rasch entwickelt, und sich bei der Destillation von Holz viel Wasserdampf bildet. Das Holzgas enthält keine flüchtigen Schwefelverbindungen, aber viel Kohlendioxyd, und wird daher nur durch Kalk gereinigt.

Das Holzgas ist ein Gemisch von schweren Kohlenwasserstoffen, die hauptsächlich aus Aethylen und seinen Homologen bestehen, leichten Kohlenwasserstoffen oder Sumpfgas und seinen Homologen, sowie Wasserstoff und Kohlenoxyd, deren Mengen wechseln und zwischen den folgenden Zahlen schwanken:

Schwere Kohlenwasserstoffe	10,6	bis	6,5	Proc.
Leichte Kohlenwasserstoffe	35,3	„	9,4	„
Wasserstoff	48,7	„	18,4	„
Kohlenoxyd	61,8	„	22,3	„

(557) Bestimmung des Leuchtvermögens. Der Werth des Leuchtgases hängt natürlich hauptsächlich von seinem Leuchtvermögen ab, welches auf verschiedene Weise bestimmt werden kann. Am einfachsten und schnellsten führt die photometrische Methode zum Ziel, indem man die Helligkeit einer Gasflamme, welche 5 Cubikfuss (1 Cubikfuss = 28,3 Liter) pro Stunde verzehrt, mit der einer Wall-

[1]) Ueber die Tecknik der Darstellung von Oelgas und Wassergas siehe H. Bunte und W. v. Oechelhaeuser: „Die Gasindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika". Sonderabdruck aus Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung. München 1894 (R. Oldenbourg).

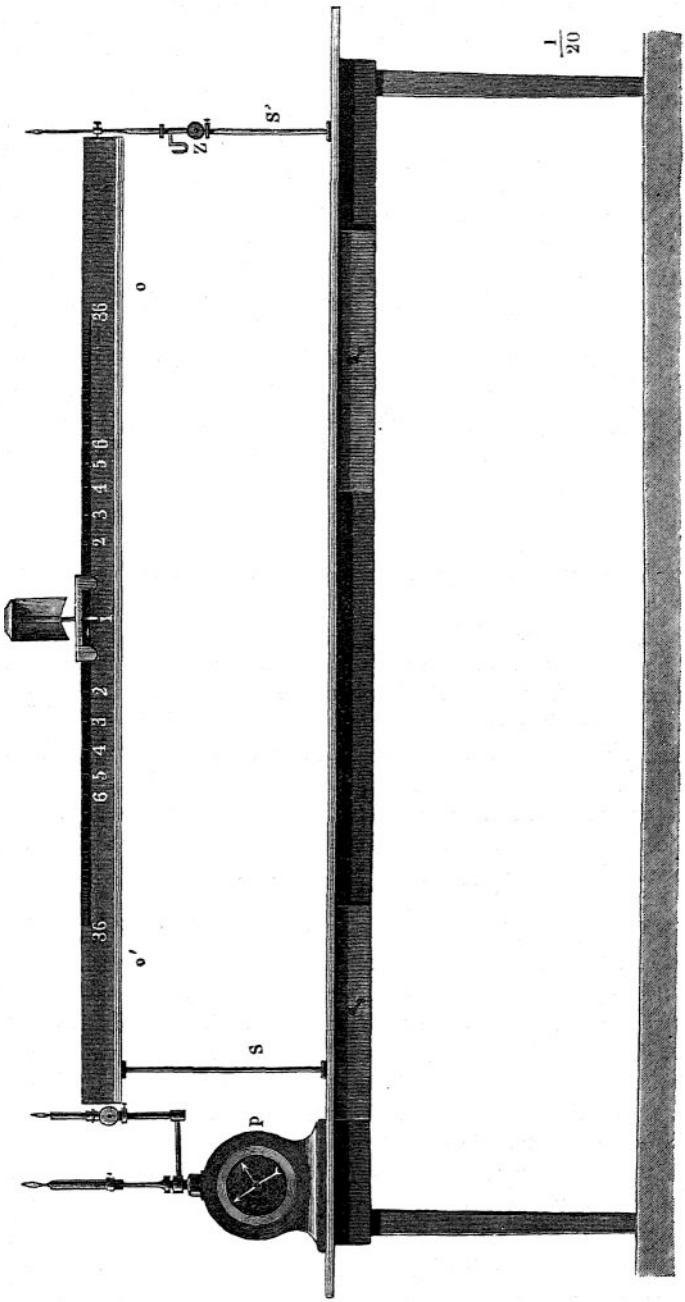
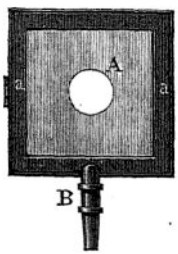


Fig. 242.

rathkerze vergleicht, von welcher in derselben Zeit 120 Gran (1 Gran = 0,0648 g) verbrennen. Zu diesem Zwecke wendet man das Bunsen'sche Photometer an (Fig. 242, a. v. S.). Die Stäbe SS' sind auf einem Tische festgeschraubt und tragen die Schiene oo', auf der ein Maassstab aufgetragen ist, und ferner befindet sich auf ihr ein beweglicher Schlitten mit einem auf der Richtung der Schiene senkrecht stehenden Papierschirm, welcher mit Ausnahme eines kleinen Kreises in der Mitte durch Bestreichung mit einer Lösung von Wallrath in Benzol durchscheinend gemacht ist (Fig. 243).

Am hinteren Theile des Rahmens aa ist ein Doppelspiegel befestigt, dessen beide Flächen gegen einander in einem Winkel von 90° geneigt sind, so dass, wenn man gleichzeitig in beide Spiegel blickt, die beiden Flächen des Schirmes zu sehen sind. Der Stab S' trägt eine Hülse zur Befestigung der Kerze in der richtigen Höhe, und auf S ist ein Brenner gesteckt, in welchen das Gas aus einer genau regulirbaren Gasuhr strömt. Wenn die beiden Flammen brennen, so beobachtet man den Schirm und bewegt den Schlitten nach der einen oder der anderen Seite, bis der Kreis A weder heller noch dunkler, als die durchscheinende Stelle erscheint, indem er dann von beiden Seiten gleich stark beleuchtet ist. Misst man nun die Entfernungen der Flammen vom Schirme und erhebt die Zahlen ins Quadrat, so erhält man, nach einem bekannten Lehrsatze der Physik, die relativen Lichtstärken. Um jedoch diese Berechnung zu vermeiden, ist der Maassstab so eingetheilt, dass die Zahlen direct die Lichtstärke angeben. Man hat auf diese Weise gefunden z. B., dass das Licht des Gases aus gewöhnlichen Steinkohlen gleich 13, und das des guten Cannelgases gleich 34,4 Kerzen ist.

Fig. 243.



(558) Ein anderer Apparat zur Werthbestimmung des Gases ist der von Erdmann ersonnene Gasprüfer, welcher auf dem Princip beruht, dass die Leuchtkraft von der Menge der im Gase enthaltenen „schweren Kohlenwasserstoffe" abhängt, welche man in der Art ermittelt, dass man bestimmt, wie viel Luft einer Flamme von gegebener Grösse zugeführt werden muss, damit sie vollständig nichtleuchtend wird. Der Gasprüfer eignet sich besonders dazu, die Leuchtkraft verschiedener Gase oder die eines Gases zu verschiedenen Zeiten des Betriebes mit einander zu vergleichen, zugleich kann er dazu benutzt werden, die Resultate der photometrischen Methode zu controliren.

In der Praxis wird auch häufig der Werth des Leuchtgases aus seinem specifischen Gewichte abgeleitet, da derselbe von der Menge der schwereren Kohlenwasserstoffe wesentlich abhängt. Von diesen kommen nur, wie erwähnt, in grösserer Menge die folgenden vor:

	Volumgewicht
Aethylen	13,97,
Propylen	19,96,
Benzoldampf . . .	35,91.

Die Volumgewichte der anderen Bestandtheile sind:

	Volumgewicht
Wasserstoff	1,
Sumpfgas	7,98,
Kohlenoxyd	13,96.

Ausserdem enthält es stets wechselnde Mengen von Kohlendioxyd, dessen Volumgewicht 21,94 ist. Diese Zahlen zeigen, dass ein leichteres Gas besser sein kann als ein schwereres, das ungenügend gereinigt ist. Dennoch kann die Methode Anwendung finden, wenn man dafür sorgt, dass das Gas vollständig von Kohlendioxyd befreit ist, und sie leistet besonders gute Dienste, wenn man Gasproben von Kohlen, welche eine analoge Zusammensetzung haben und unter denselben Bedingungen destillirt worden sind, mit einander vergleicht. Um das specifische Gewicht des Leuchtgases zu bestimmen, benutzt man einen von Schilling construirten Apparat, der sich auf die Beobachtung Bunsen's stützt, dass die specifischen Gewichte von Gasen, welche unter gleichem Druck aus einer engen Oeffnung in einer dünnen Platte ausströmen, dem Gesetze der Diffusion folgen (§. 18, S. 56).

Analyse des Leuchtgases.

(559) Die Ermittelung der Zusammensetzung eines Gemisches von Gasen ist eine Aufgabe, welche einen besonderen Zweig der analytischen Chemie bildet und gasometrische Analyse genannt wird.

Das Princip derselben beruht darauf, dass man in einem genau bestimmten Volum des Gemisches die Raumtheile der Bestandtheile ermittelt, indem man sie entweder durch passende Absorptionsmittel entfernt, oder, je nach Bedürfniss bestimmte Raumtheile von Sauerstoff oder Wasserstoff hinzusetzt, das Gemenge im Eudiometer durch den Funken explodirt und die Mengen des gebildeten Kohlendioxydes und Wassers ermittelt.

Das Feld der Gasanalyse ist von Bunsen meisterhaft bearbeitet worden; die von ihm ersonnenen Methoden gestatten die chemische Zusammensetzung von Gasgemischen ebenso genau zu bestimmen, als die von Gemengen flüssiger oder fester Körper.

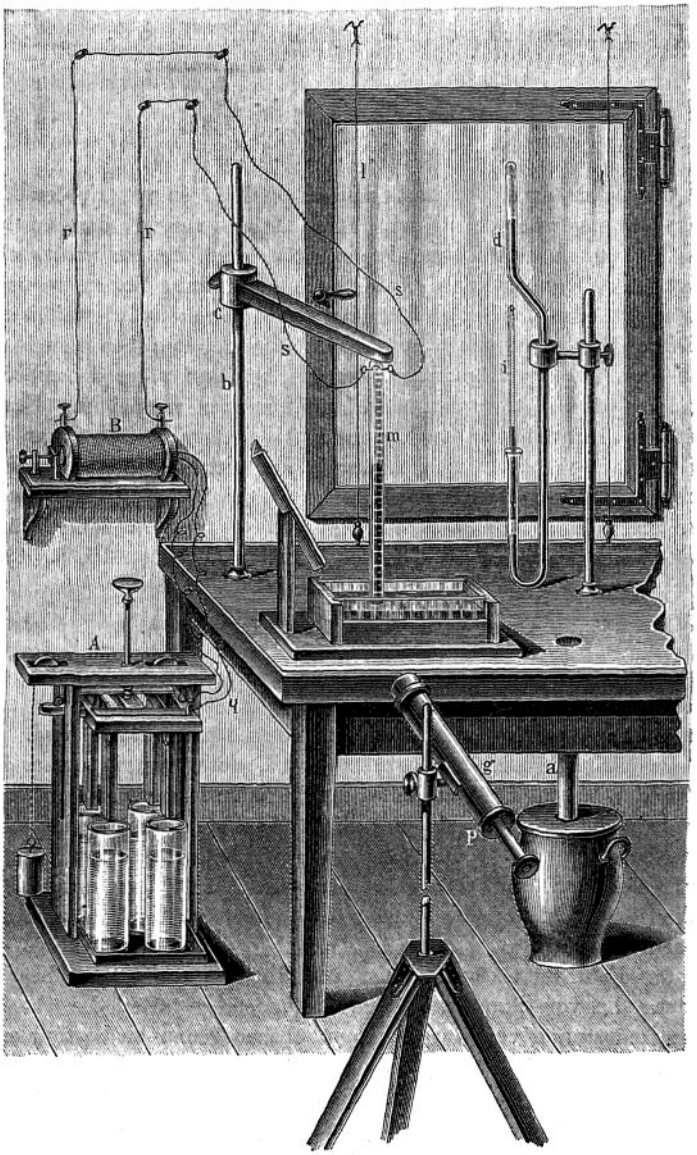
Fig. 244 (a. f. S.) zeigt die Einrichtung seines gasometrischen Apparates; über die Ausführung der Analyse sagt er[1]):

„Alle gasometrischen Arbeiten müssen an einem Orte ausgeführt werden, welcher vor atmosphärischem Temperaturwechsel möglichst

[1]) Gasometrische Methoden.

geschützt und dabei hell genug ist, um genaue kathetometrische Ablesungen zu gestatten. Ein nicht an geheizte Räume stossendes Zim-

Fig. 244.



mer mit möglichst dicken Mauern, die den directen Sonnenstrahlen nicht zu sehr ausgesetzt und mit einem oder zwei grossen nach Norden

gelegenen Fenstern versehen sind, eignet sich am besten zu diesem Zwecke. In einem solchen Gaslaboratorium pflegt die Temperatur kaum um mehr als 1° C. täglich zu variiren, selbst wenn im Freien plötzlich Schwankungen von 8° bis 12° C. eintreten. Die Versuche werden auf einem grossen umrandeten Tische (Fig. 244) ausgeführt, der mit einer Abflussröhre *a* für das bei dem Arbeiten verschüttete Quecksilber versehen ist und an seinem Rande zwei feststehende 1,5 bis 2 m hohe Stative *b* trägt. An diesen befinden sich die beweglichen, mit Korkklammern versehenen Arme *c*, die nach verschiedenen Richtungen über den Tisch hingeführt werden können und zum Halten des Barometers *i* und des Eudiometers *m* dienen. *p* ist das zur Ablesung beider Instrumente dienende Kathetometer.

Fig. 245.

Fig. 247.

Fig. 246.

Die Volumenmessungen geschehen in Eudiometern und Absorptionsröhren, die man mit einer feinen aufgeätzten Millimetertheilung versieht, und dann kalibrirt. Die Länge der Absorptionsröhre (Fig. 245) beträgt 250 mm, ihr Durchmesser 20 mm, und der Rauminhalt ungefähr 60 ccm. Die Mündung derselben ist, wie der Holzschnitt zeigt, mit einem kleinen Schnabel versehen, vermittelst dessen man das gemessene Gas leicht ohne Verlust in andere Gefässe unter Quecksilber überfüllen kann. Die Röhre (Fig. 246) unterscheidet sich von der ersteren nur dadurch, dass sie in eine kleine, zur Aufnahme von Absorptionsmitteln dienende Retorte endigt. Das Eudiometer (Fig. 247) hat bei einem Durchmesser von 20 mm eine Länge von 500 bis 600 mm und mag ungefähr 160 ccm fassen. Ausser diesem Instrumente, welches nur eine Glasstärke von ungefähr 2 mm zu besitzen braucht, wendet man noch zwei ganz ähnliche von etwas grösseren Dimensionen an. Das eine hat bei gleicher Weite und Glasstärke mit dem vorigen eine Länge von 700 bis 800 mm, und das andere fasst 500 bis 600 ccm und hat 22 mm inneren Durchmesser. In diese Röhren sind zum Durchschlagen des elektrischen Funkens zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche an der inneren Glaswölbung des Eudiometerkopfes hinlaufen und an ihren Enden 1 bis 2 mm von einander abstehen. Die Drahtunterbrechung zum Ueberschlagen des Funkens, wie es sonst gewöhnlich zu geschehen pflegte, in dem Mittelpunkte des Eudiometerkopfes freistehend anzubringen, ist unzweckmässig, da sonst

die Drähte bei dem Füllen des Instrumentes mit Quecksilber oder bei dem Reinigen desselben zu leicht aus ihrer Lage gebracht werden würden."

Andere gasometrische Methoden sind von Regnault und Reiset[1]), Williamson und Russell[2]) und Frankland und Ward[3]) vorgeschlagen worden. Ueber die Einzelheiten des Verfahrens müssen wir auf Bunsen's Werk und die unten angeführten Arbeiten verweisen.

(560) Die folgende in Bunsen's Laboratorium ausgeführte Analyse des Heidelberger Steinkohlengases zeigt, wie man die Zusammensetzung eines solchen complicirten Gemisches ermittelt.

Die im Leuchtgase enthaltenen Körper lassen sich zum Zwecke der Analyse in drei Gruppen theilen:

Gruppe I. { Kohlendioxyd, Sauerstoff.

Gruppe II. { Aethylen, Propylen, Benzoldampf.

Gruppe III. { Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd.

Die Bestandtheile der ersten Gruppe werden durch Absorption mit Aetzkali und einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure, $C_6H_6O_3$, bestimmt, die der zweiten durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure und die der dritten durch Verbrennungsanalysen.

Gruppe I.

	Berechnet für 0^0 und 1 m Druck
Anfängliches Volum	92,91.
Nach Behandlung mit Aetzkali . . .	90,06.
Nach Behandlung mit Kaliumpyrogallat	89,51.

92,6 Raumtheile enthalten daher 2,85 Kohlendioxyd und 0,56 Sauerstoff oder in 100 Raumtheilen die im nachstehenden Schema unter I. aufgeführten Volumina:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **26**, 299. — [2]) Journ. Chem. Soc. **17**, 238. — [3]) Ibid. **6**, 197.

	I.	II.	III.	IV.
100 Vol.	Kohlendioxyd . 3,01			
	Sauerstoff . . . 0,65			
	Rest 96,34	Von Schwefelsäure absorbirbar . 5,09	Aethylen	2,55
			Propylen	1,21
			Benzol	1,33
		Rest 91,25	Stickstoff .	2,15
			Wasserstoff	46,20
			Grubengas	34,02
			Kohlenoxyd	8,88

Gruppe II.

Von dem nun von Kohlendioxyd und Sauerstoff befreiten Gase wurde ein Theil zur späteren Analyse in ein Eudiometer übergefüllt (*P*) und der andere in ein völlig trockenes Absorptionsrohr gebracht und darin durch rauchende Schwefelsäure die Gruppe II. bestimmt:

	0^0 und 1 m Druck
Anfängliches Volum	63,08.
Nach der Absorption	59,75.

Folglich waren 5,09 Raumtheile schwere Kohlenwasserstoffe in 100 Theilen Leuchtgas vorhanden.

Gruppe III.

Von dem Rückstande wurde eine Probe in ein Eudiometer übergefüllt und analysirt:

Anfängliches Volum	25,1 = *a*.
Nach Zusatz von Sauerstoff	80,1 = *b*.
Nach Zusatz von Wasserstoff. . . .	218,2 = *c*.
Nach der Explosion	179,2 = *d*.
Nach Absorption des Kohlendioxydes .	167,4 = *e*.
Nach Zusatz von Wasserstoff. . . .	308,9 = *f*.
Nach der Explosion	135,9 = *g*.

Diese 25,1 Raumtheile ergeben daher:

$e - \frac{f-g}{3} - 0{,}7904\ (c-b)$	= 0,59	Stickstoff,
$d - e$	= 11,8	Kohlendioxyd,
$c - d$	= 39,0	Contraction,
$a - 0{,}59$	= 24,5	brennbare Gase

oder durch Reduction von dem Volum 25,1 auf das unter II. im Schema aufgeführte Volum 91,25:

Stickstoff	2,15 = A,
Brennbare Gase . .	89,11 = B,
Kohlendioxyd . . .	42,90 = C,
Contraction . . .	141,79 = D.

Nennen wir nun die Menge des Wasserstoffes x, die des Sumpfgases y und die des Kohlenoxydes z, so erhalten wir deren Volumina aus folgenden Gleichungen:

$$x = B - C = 46{,}20,$$
$$y = {}^2/_3\,C + {}^2/_3\,D - B = 34{,}02,$$
$$z = {}^1/_3\,C + B - {}^2/_3\,D = 8{,}88.$$

Es war jetzt nur noch erforderlich, die Volumina der drei schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen; hierzu benutzte man die oben erwähnte Gasportion P, welche wie folgt analysirt wurde:

Anfängliches Volum	21,5.
Nach Zusatz von Wasserstoff	77,3.
Nach Zusatz von Luft	200,4.
Nach der Explosion	166,2.
Nach Absorption des Kohlendioxydes .	152,9.
Nach Zusatz von Wasserstoff	351,3.
Nach der Explosion	184,8.

Für die verbrannten 21,5 Raumtheile erhält man daher:

Kohlendioxyd	= 13,2,
Contraction	= 34,2,

oder für die im Schema unter I. aufgeführte Menge 96,34 haben wir:

Kohlendioxyd	= 59,60,
Contraction	= 153,24.

Die 96,34 Raumtheile enthielten 5,09 schwere Kohlenwasserstoffe und 91,25 andere brennbare Gase, die letzteren lieferten aber 42,90 Kohlendioxyd und folglich gaben die schweren 59,60 — 42,90 = 16,7. CO_2.

Ebenso findet man, dass die durch die 5,09 Raumtheile bedingte Contraction 11,45 ist. Bezeichnen wir nun

die Menge des Aethylens	mit x,
„ „ „ Propylens	„ y,
„ „ „ Benzols	„ z,
die Menge der schweren Kohlenwasserstoffe	„ A,
„ „ des Kohlendioxydes	„ C,
„ Contraction	„ D,

so erhält man die drei Kohlenwasserstoffe aus den Gleichungen:

$$A = x + y + z,$$
$$C = 2x + 3y + 6z,$$
$$D = 2x + {}^5/_2 y + {}^5/_2 z,$$
$$x = 5A - 2D \quad . \quad . \quad . \quad = 2{,}55,$$
$$y = {}^1/_3 (8D - 14A - C) = 1{,}21,$$
$$z = {}^1/_3 (2A - D - 2C) = 1{,}33.$$

Das Heidelberger Leuchtgas besteht daher, wenn man von Spuren von Acetylen, Butylen absieht, aus:

Kohlendioxyd . .	3,01	Transport	9,57
Stickstoff	2,15	Benzoldampf . .	1,33
Sauerstoff . . .	0,65	Wasserstoff . . .	46,20
Aethylen	2,55	Grubengas . . .	34,02
Propylen	1,21	Kohlenoxyd . . .	8,88
Latus	9,57.		100,00.

Silicium, Silicon oder Kiesel.

Si = 28,2.

(561) Dieses Element bildet nach dem Sauerstoff den Hauptbestandtheil der festen Erdkruste und kommt darin immer mit Sauerstoff verbunden vor, entweder als freies Oxyd, welches im krystallisirten Zustande als Quarz und Tridymit und im amorphen als Opal, Feuerstein u. s. w. auftritt. Mit Basen verbunden bildet das Siliciumoxyd oder die Kieselerde eine zahlreiche Klasse von Mineralien, welche Silicate genannt werden und mit Ausnahme der Kreideformation, in welcher die Kieselerde in freiem Zustande als Feuerstein vorkommt, in allen anderen Schichten vorherrschen; Granit und die damit verwandten primitiven Gesteine enthalten zwischen 20 und 30 Proc. Silicium.

Die an Kieselerde reichen Mineralien wurden wegen ihrer Härte und Anwendung zur Glasbereitung schon früher unterschieden und Becher glaubte, dass sie eine seiner primitiven Erden, die „terra vitrescibilis“, enthielten. Im 17. Jahrhundert wurden als Kennzeichen dieser glasartigen Erde angegeben, dass sie nicht mit Säuren aufbrause, für sich nicht im Feuer verändert werde, aber mit gewissen anderen Körpern zu einem Glase zusammengeschmolzen werden könne. Sie galt für längere Zeit als der Grundstoff aller anderen Erden; aber bald fand man, dass sie von denselben darin abweicht, dass sie Säuren durchaus nicht neutralisirt, und Tachenius machte schon 1660 darauf aufmerksam, dass sie eher saure Eigenschaften habe, da sie sich mit Alkalien verbindet. Ihre eigentliche Natur blieb noch Lavoisier

unbekannt, obgleich er in seiner chemischen Nomenclatur angiebt, die Zeit sei wohl nahe, wo die Kieselerde als ein zusammengesetzter Körper erkannt werden würde. Als 1808 gefunden wurde, dass alle die sogenannten Erden Oxyde sind, nahm man dieses auch für die Kieselerde an, und 1810 erhielt Berzelius durch Zusammenschmelzen von Eisen, Kohle und Kieselerde unreines Silicium, und 1823 lehrte er seine Reindarstellung [1]).

Er erhielt es durch Erhitzen von 10 Theilen trockenen Kaliumsilicofluorides mit 8 bis 9 Theilen Kaliums in einer gläsernen oder eisernen Röhre:

$$K_2SiF_6 + 4K = 6KF + Si.$$

Statt des Kaliums kann man auch Natrium anwenden; wenn die heftige Reaction vorbei ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse erst mit kaltem und dann mit heissem Wasser, bis alles Kaliumfluorid in Lösung gegangen ist. Das zurückbleibende Silicium ist ein amorphes Pulver, welches man auch erhält, wenn man den Dampf von Siliciumchlorid in einer glühenden Porcellanröhre über Natrium leitet [2]).

(562) Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes Pulver, welches leicht abfärbt, sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und mit glänzendem Lichte zu Kieselerde verbrennt, welche dabei schmilzt und häufig unverbranntes Silicium in sich einschliesst. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, löst sich aber leicht in wässeriger Flusssäure auf. Erhitzt man es unter Luftabschluss zum Glühen, so wird es dichter und dunkler und oxydirt sich beim Erhitzen weniger leicht.

Wenn man Aluminium mit seinem 20- bis 40fachen Gewichte von Kaliumsilicofluorid in einem hessischen Tiegel zum Schmelzpunkte des Silbers erhitzt und den so gebildeten Regulus mit Salzsäure behandelt, so erhält man krystallisirtes Silicium in schwarzen, sechsseitigen, graphitartigen Blättchen, welche das specifische Gewicht 2,49 haben [3]). Das Silicium bildet sich zufolge der Gleichung:

$$3K_2SiF_6 + 4Al = 6KF + 2Al_2F_6 + 3Si.$$

Krystallisirtes Silicium bildet sich auch, wenn man einen langsamen Strom von Siliciumchloriddampf über glühendes Aluminium leitet, welches in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre enthalten ist:

$$3SiCl_4 + 4Al = 2Al_2Cl_6 + 3Si.$$

Das gebildete Silicium löst sich anfangs in geschmolzenem Aluminium auf, bis es gesättigt ist, worauf das Silicium sich in langen, nadelförmigen Krystallen abscheidet, welche aus Aggregaten von

---

[1]) Pogg. Ann. 1, 169. — [2]) H. Deville, Ann. Chim. Phys. [3] 49, 68. — [3]) Wöhler, Compt. rend. 42, 48.

Octaëdern und Tetraëdern von eisengrauer Farbe und röthlichem Glanze bestehen.

Am bequemsten aber erhält man das krystallisirte Silicium, wenn man ein Gemenge von 30 Theilen Kaliumfluorid, 40 Theilen granulirten Zinks und 8 Theilen in feine Stücke geschnittenen Natriums in einen zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel einträgt und die Temperatur unter dem Siedepunkte des Zinks hält. Der Regulus wird dann nach einander mit Salzsäure, kochender Salpetersäure und zuletzt mit Flusssäure behandelt, worauf Silicium in dunklen, glänzenden Octaëdern zurückbleibt. Steigert man die Temperatur zur Verflüchtigung des Zinks, so schmilzt das Silicium und lässt sich in Stangen ausgiessen.

Krystallinisches Silicium wird auch durch Schmelzen der amorphen Modification gebildet; die Umwandlung ist von einer Wärmeentwickelung entsprechend 8,059 Wärmeeinheiten pro Atom begleitet[1]).

Wenn es bei der Darstellung des Siliciums auf Reinheit nicht ankommt, so erhitzt man in einem Reagenzglase 40 g gepulverten, trockenen, weissen Sand mit 10 g Magnesiumpulver. Wendet man an Stelle von Sand das lockere, gefällte Siliciumdioxyd an, so verläuft die Reaction ziemlich lebhaft und ist alsdann von einer Lichterscheinung begleitet.

Leitet man während längerer Zeit Siliciumchlorid über in einer Porcellanröhre zur Rothgluth erhitztes Silicium, so zieht letzteres sich zusammen und nimmt eine helle, eisengraue Farbe an. Dabei verflüchtigt sich anscheinend ein Theil und setzt sich in gewissen Theilen der Röhre in nadelförmigen Krystallen ab, deren Bildung auf einer abwechselnden Entstehung und Zersetzung eines niedrigeren Chlorides beruht.

Das krystallisirte Silicium wird von keiner Säure, ausser einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, angegriffen. Beim starken Erhitzen in Sauerstoff oxydirt es sich nur langsam und oberflächlich. Erhitzt man es aber zur Rothgluth in Kohlendioxyd, so verbrennt es zu seinem Oxyd und es entsteht Kohlenmonoxyd. In heisser, concentrirter Kali- oder Natronlauge löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff auf:

$$Si + 2\,KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2\,H_2.$$

Das Atomgewicht des Siliciums wurde zuerst genau von Dumas bestimmt; er fand in drei gut stimmenden Analysen, dass 7,362 g Siliciumchlorid zur Verwandlung in Silberchlorid 18,6973 Silber erfordern[2]), woraus Si = 28,09. Schiel erhielt dann in zwei Versuchen aus 1,9830 Siliciumchlorid 6,695 Silberchlorid[3]), was dem Atomgewichte 27,97 entspricht.

---

[1]) Troost u. Hautefeuille, Ann. Chim. Phys. [5] **9**, 76. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 31. — [3]) Ibid. **120**, 94.

Die Umwandlung des Siliciumbromids in Oxyd durch Zersetzung desselben mit Wasser ergab die Zahl 28,2 [1]).

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoff oder Silicomethan, SiH_4.

Volumgewicht des Dampfes = 16.

(563) Dieses Gas, welches von Wöhler und Buff [2]) entdeckt worden ist, erhält man, wenn Salzsäure auf eine Verbindung von Silicium und Magnesium einwirkt. Um dieselbe darzustellen, schmilzt man 40 Theile wasserfreies Magnesiumchlorid mit 35 Theilen Natriumsilicofluorid, 10 Theilen Salz und 20 Theilen Natrium zusammen. Man erhält so eine schwarze Masse, die man in eine mit luftfreiem Wasser angefüllte Gasentwickelungsflasche bringt (Fig. 248), welche mit einer ebenfalls mit Wasser gefüllten und unter das Wasser der pneumatischen Wanne tauchenden weiten Röhre und einer Trichterröhre versehen ist, durch welche man starke Salzsäure eingiesst, wobei man darauf zu achten hat, dass mit der Säure keine Luft eintritt, da sonst gefährliche Explosionen stattfinden können.

Fig. 248.

Jede Blase des so erhaltenen Gases verbrennt an der Luft mit glänzender Flamme, welche weisse Ringe (ähnlich wie Phosphorwasserstoff) von Kieselerde ausstösst. Füllt man aber einen Cylinder damit über Wasser und öffnet ihn an der Luft, so verbrennt nur der Wasserstoff, da der Sauerstoff nur langsam zutritt, und es scheidet sich amorphes Silicium aus.

Das auf obige Weise bereitete Gas enthält stets freien Wasserstoff, was nach Wöhler darauf beruht, dass die schwarze Masse zwei Magnesiumverbindungen enthält, von denen die eine bei der Zersetzung das reine Gas, die andere aber Wasserstoff und Kieselsäure bildet.

Das Gas kann auch durch Ueberleiten von Siliciumfluorid über erhitztes Magnesium und Behandeln der rückständigen Masse mit Säuren erhalten werden [3]).

---

[1]) Thorpe und Joung, Journ. Chem. Soc. 1887, p. 576. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **102**, 120; **103**, 218; **104**, 94; **107**, 112. — [3]) Warren, Chem. News, **58**, 210.

Reines Silicomethan erhält man, wenn man Triäthylsilicoformiat mit Natrium behandelt, wodurch sie in Kieselsäureäther und Silicomethan zerfällt[1]):

$$4\,Si(OC_2H_5)_3H = 3\,Si(OC_2H_5)_4 + SiH_4.$$

Die reine Verbindung entzündet sich nicht von selbst unter dem gewöhnlichen Druck, sondern nur, wenn sie mit Wasserstoff verdünnt ist oder gelinde erwärmt wird. Wenn man es in Blasen über Quecksilber entweichen lässt und eine heisse Messerklinge in die Nähe bringt, so entzündet sich jede Blase unter Explosion, und das Quecksilber wird bald so warm, dass das Gas sich nun von selbst entzündet. Siliciumwasserstoff verdichtet sich bei -11^0 unter einem Druck von 50 Atmosphären zu einer Flüssigkeit[2]) und zerfällt bei Glühhitze in amorphes Silicium und Wasserstoff, dessen Volum doppelt so gross ist, als das der Verbindung. Zersetzt man es mit Aetzkali, so liefert ein Raumtheil des Gases vier Raumtheile Wasserstoff.

$$SiH_4 + H_2O + 2\,KOH = K_2SiO_3 + 4\,H_2.$$

Siliciumwasserstoff entzündet sich auch von selbst in Chlor und verbrennt zu Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff.

Wird Siliciumwasserstoff der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfen, so scheidet sich eine gelbe Substanz, entsprechend der Formel Si_2H_3 aus, welche beim Erhitzen an der Luft oder im Chlorstrome verbrennt[3]).

Silicium und Chlor.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$.

Volumgewicht des Dampfes = 84,74.

(564) Diese Verbindung, welche 1823 von Berzelius zuerst dargestellt wurde, entsteht, wenn man Silicium in trockenem Chlor erhitzt; man stellt sie aber viel einfacher dar durch Einwirkung von gut getrocknetem Chlor auf ein rothglühendes, in einer Porcellanröhre enthaltenes Gemisch von Kohle und sehr fein vertheilter Kieselerde, welches man dadurch erhält, dass man sie mit Oel zu kleinen Kugeln formt, welche im bedeckten Tiegel geglüht und noch warm in die Röhre gebracht werden:

$$2\,Cl_2 + SiO_2 + 2\,C = SiCl_4 + 2\,CO.$$

Die entweichenden Gase gehen dann durch eine U-Röhre, welche mit einer von einer Kältemischung umgebenen Röhre verbunden ist, in der sich das Chlorid verdichtet (Fig. 249, a. f. S.). Das Rohproduct

---

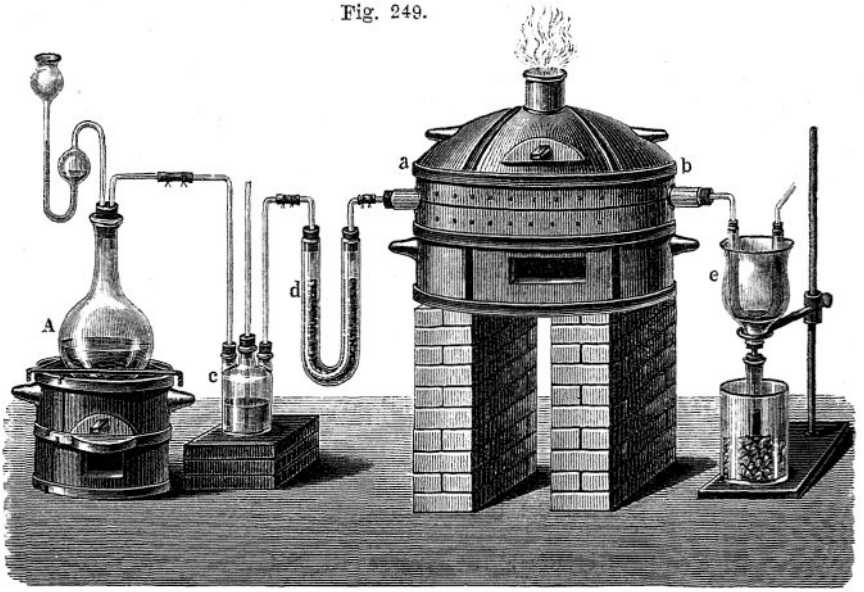
[1]) Friedel u. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **143**, 124. — [2]) Ogier, Compt. rend. **88**, 231. — [3]) Ibid. **89**, 1068.

wird von überschüssigem Chlor durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation gereinigt.

Siliciumtetrachlorid kann auch leicht durch Ueberleiten von Chlor über rohes Silicium (durch Einwirkung von Magnesium auf Sand erhalten, s. S. 794), welches vorher auf 300° bis 310° erhitzt wird, erhalten werden.

Siliciumtetrachlorid bildet eine farblose, bei 59,57° (Thorpe) siedende Flüssigkeit, welche stechend und erstickend riecht und an der

Fig. 249.



Luft raucht. Es hat bei 0° das specifische Gewicht 1,524 (Friedel und Craffts) und das seines Dampfes ist 5,937 (Dumas). Von Wasser wird es in Salzsäure und gallertartige Kieselsäure zerlegt. Mit sechs Molekeln Ammoniak bildet dasselbe eine amorphe Masse.

Siliciumtrichlorid, Si_2Cl_6.

Volumgewicht des Dampfes = 134,1.

(565) Friedel[1]) erhielt diesen Körper durch gelindes Erhitzen des entsprechenden Hexajodids mit Quecksilberchlorid; dieselbe Verbindung entsteht nach Troost und Hautefeuille, wenn man den Dampf des Tetrachlorids über geschmolzenes Silicium leitet. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 146° siedet und bei —4° erstarrt. Sein specifisches Gewicht bei 0° ist 1,58 und

[1]) Compt. rend. 73, 1011.

das seines Dampfes 9,7; erhitzt man denselben stark an der Luft, so entzündet er sich. Bei 350° fängt es an, sich zu zersetzen, und diese Zersetzung geht mit der Temperatur voran bis zu 800°, wo es vollständig in das Tetrachlorid und Silicium zerfällt; erhitzt man es aber rasch auf eine über 1000° liegende Temperatur, so findet dies nicht statt, weil dann Silicium und sein Tetrachlorid sich wieder zu dem Trichlorid verbinden, welches demnach, wie das Stickstofftrioxyd, nur bei niedriger und hoher Temperatur beständig ist, bei dazwischen liegender aber zerfällt.

Siliciumtrichlorid bildet mit zehn Molekeln Ammoniak eine weisse Verbindung, welche bei 100° Ammoniak abgiebt. Phosphorwasserstoff wird durch dasselbe reducirt, unter Bildung von festem Wasserstoffphosphid [1]).

Wenn man bei der Darstellung des Trichlorids sehr stark erhitzt, so bildet sich noch ein niedriges Chlorid, das noch nicht rein erhalten wurde [2]).

Ein Chlorid von der Formel Si_3Cl_3 wird durch Einwirkung von Chlorgas auf rohes Silicium gebildet. Dasselbe siedet bei 210° bis 215° und wird durch Wasser, unter Bildung eines weissen Pulvers, von der Zusammensetzung $H_2Si_3O_5$ zersetzt.

Trichlorsilicomethan oder Silicochloroform, $SiHCl_3$.

Volumgewicht des Dampfes 67,55.

(566) In unreinem Zustande wurde diese Verbindung zuerst von Wöhler und Buff erhalten, indem sie trockenes Salzsäuregas über nicht ganz zur Rothgluth erhitztes, amorphes Silicium leiteten. Um die reine Verbindung darzustellen, sammelt man das Product in einer mit einer Kältemischung umgebenen Röhre und trennt das Silicochloroform von dem zu gleicher Zeit gebildeten Siliciumtetrachlorid durch Destillation.

Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende und an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche zwischen 34° bis 37° siedet. Es ist sehr leicht entzündlich und brennt mit grüngesäumter Flamme, welche weisse Wolken von Kieselerde ausstösst. Entzündet man seinen mit Luft gemischten Dampf, so tritt Explosion ein.

Mit eiskaltem Wasser zusammengebracht, wird es in ein weisses Pulver verwandelt, das Silicoameisensäureanhydrid genannt wird (Friedel und Ladenburg):

$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = 6\,HCl + Si_2H_2O_3.$$

Dasselbe ist sehr unbeständig und wird durch verdünntes Ammoniak in Kieselsäure und Wasserstoff zerlegt.

---

[1]) Besson, Compt. rend. **110**, 516. — [2]) Troost u. Hautefeuille, Ann. Chim. Phys. [5] 7, 453.

Silicium und Brom.

Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$.

Volumgewicht des Dampfes = 173,5.

Leitet man Bromdampf über ein erhitztes Gemisch von Kohlenstoff mit Kieselerde, welches am besten durch Mischen von gallertartiger Kieselerde mit Lampenruss und Syrup von Rohrzucker, Trocknen und Erhitzen erhalten wird [1]), so erhält man ein flüchtiges Destillat, das durch Schütteln mit Quecksilber und darauf folgende Destillation vom überschüssigen Brom entfernt werden kann. Die Verbindung lässt sich auch direct aus rohem Silicium (aus Kieselerde und Magnesium erhalten) darstellen, indem man dasselbe in einem Strome von Bromdampf erhitzt (Gattermann).

Es bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 153° siedet und bei 13° krystallinisch erstarrt. Die Verbindung hat ein specifisches Gewicht von 2,813 und wird durch Wasser in Bromwasserstoff und Kieselsäure zersetzt.

Siliciumtetrabromid bildet mit Ammoniak eine amorphe Verbindung von der Zusammensetzung $SiBr_4 + 7NH_3$, welche ebenfalls durch Wasser zersetzt wird.

Siliciumtribromid, Si_2Br_6.

Volumgewicht des Dampfes = 267,25.

Diese farblose krystallinische Verbindung entsteht, wenn man die entsprechende Jodverbindung in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt. Es bildet grosse Tafeln, welche bei ungefähr 240° sieden.

Siliciumchlorobromid, $SiCl_3Br$.

Volumgewicht des Dampfes = 106,93.

Man erhält diesen Körper, wenn man Silicochloroform und Brom auf 100° erhitzt; es ist eine dem Chlorid und Bromid ähnliche Flüssigkeit, welche bei 80° siedet.

Silicobromoform, $SiHBr_3$ = 267,28.

Diese Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium (Wöhler und Buff, Ann. **104**, 99) und kann in dieser Weise aus rohem Silicium dargestellt werden (Gattermann).

---

[1]) Reynolds Journ. Chem. Soc. 1878, p. 50.

Es siedet bei 115° bis 117° (Gattermann, Ber. Deut. Chem. Ges. 22, 183), nach Besson (Compt rend. 112, 530) bei 109° bis 111° und ist an der Luft selbstentzündlich. In seinen chemischen Eigenschaften ist die Verbindung dem Silicochloroform ähnlich.

Silicium und Jod.

Siliciumtetrajodid, SiJ_4.

Volumgewicht des Dampfes = 267,06.

(567) Friedel erhielt das Tetrajodid durch directe Vereinigung der beiden Elemente, als er Jod in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd verflüchtigte und über erhitztes Silicium leitete [1]). Das Jodid kann auf diese Weise aus dem rohen Silicium dargestellt werden (Gattermann).

Es ist eine farblose, krystallinische Masse, welche aus Schwefelkohlenstoff in regulären Octaëdern krystallisirt. Es schmilzt bei 120,5°, siedet gegen 290°, entzündet sich, an der Luft erhitzt, und verbrennt mit rother Flamme. Von Wasser wird es in Jodwasserstoff und Kieselsäure zerlegt.

Siliciumtrijodid, Si_2J_6.

Diese Verbindung wurde ebenfalls von Friedel zuerst erhalten, indem er das Tetrajodid mit fein vertheiltem, pulverförmigem Silber auf 280° erhitzte:

$$2\,SiJ_4 + 2\,Ag = Si_2J_6 + 2\,AgJ.$$

Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen, hexagonalen Tafeln oder Rhomboëdern, welche an der Luft rauchen. Es schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung, wobei, wie es scheint, das Jodid, Si_2J_4, entsteht. Eiskaltes Wasser verwandelt es in einen weissen Körper, $Si_2O_4H_2$, den man Silicoxalsäure genannt hat, da er eine der Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, analoge Zusammensetzung hat; er ist jedoch keine Säure, und wird selbst durch schwache Basen unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kieselsäure zersetzt.

Silicojodoform, $SiHJ_3$.

Volumgewicht des Dampfes = 204,3.

Um diese Verbindung darzustellen, wird ein Gemisch von Wasserstoff und Jodwasserstoff über dunkelroth glühendes Silicium geleitet. Es ist eine farblose, bei 220° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit,

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 25, 432.

welche bei 0^0 das specifische Gewicht 3,362 hat. Wasser zersetzt es wie die Chlorverbindung (Friedel).

Gemischte Halogenverbindungen des Siliciums.

(568) Wird ein Gemisch von Bromwasserstoff mit Siliciumchloriddampf durch eine bis zur Rothgluth erhitzte Glasröhre geleitet, so bildet sich ein Gemenge von Chlorbromiden des Siliciums [1]). Bromtrichlorsilicium, $SiCl_3Br$, wird auch durch Einwirkung von Brom auf Silicochloroform bei 100^0 oder auf Siliciumchlorsulfid bei gewöhnlicher Temperatur gebildet [2]).

Die Chlorjodide und Bromjodide des Siliciums sind durch ähnliche Reactionen erhalten worden. Dieselben werden durch Wasser zersetzt und bilden mit Ammoniak feste Verbindungen. Die physikalischen Eigenschaften derselben ergeben sich aus der folgenden Tabelle.

Formel	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Verbindet sich mit Ammoniak
$SiCl_3Br$	80^0		5,5 NH_3
$SiCl_2Br_2$	103^0 bis 105^0		5,0 NH_3
$SiClBr_3$ [3])	126^0 bis 128^0 (B) 140^0 bis 141^0 (R)	-39^0	11,0 NH_3
$SiCl_3J$ [4])	113^0 bis 114^0	—	5,5 NH_3
$SiCl_2J_2$ [4])	172^0	—	5,0 NH_3
$SiClJ_3$ [4])	234^0 bis 237^0	2^0	—
$SiBr_3J$ [5])	192^0	14^0	—
$SiBr_2J_2$ [5])	230^0 bis 231^0	38^0	—
$SiBrJ_3$ [6])	255^0	53^0	—

Silicium und Fluor.

Siliciumtetrafluorid, SiF_4.

Volumgewicht des Dampfes = 52,2.

(569) Dieses Gas wurde 1771 von Scheele zuerst erhalten, dann 1808 von Gay-Lussac und Thénard und 1812 von J. Davy weiter untersucht. Seine nähere Kenntniss jedoch verdanken wir Berzelius.

Um es darzustellen, erhitzt man weissen Sand oder Glaspulver mit Flussspath und concentrirter Schwefelsäure:

$$2\,CaF_2 + 2\,H_2SO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

[1]) Besson, Compt. rend. **112**, 788. — [2]) Friedel, Annalen **143**, 118; **145**, 185. — [3]) Reynolds, Journ. Chem. Soc. 1887, p. 590. — [4]) Besson, Compt. rend. **112**, 611, 1314. — [5]) Friedel, Ber. Deut. Chem. Ges. **2**, 60. — [6]) Besson, Compt. rend. **112**, 1447.

Es ist durchaus nothwendig, einen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, um das gebildete Wasser zurückzuhalten, welches sonst das Gas zersetzen würde. Es ist farblos, raucht an der Luft, riecht stechend und erstickend und erstarrt bei — 102° zu einer amorphen Masse, welche bei Erhöhung der Temperatur sich langsam verflüchtigt, ohne zu schmelzen (Olszewsky). Es ist nicht brennbar und wird von Wasser unter Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Geschmolzenes Natrium fängt Feuer in dem Gase und brennt mit rother Flamme. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich zu einem weissen, krystallinischen Körper, $SiF_4(NH_3)_2$, welcher von Wasser zersetzt wird. Das specifische Gewicht des Gases ist 3,57 (J. Davy).

Wenn man es über weissglühendes Silicium leitet, so entsteht ein niedriges Fluorid, wahrscheinlich Si_2F_6, das wie das entsprechende Fluorid bei Rothgluth in Silicium und das Tetrafluorid zerfällt, bei gewöhnlicher Temperatur aber beständig ist (Troost und Hautefeuille).

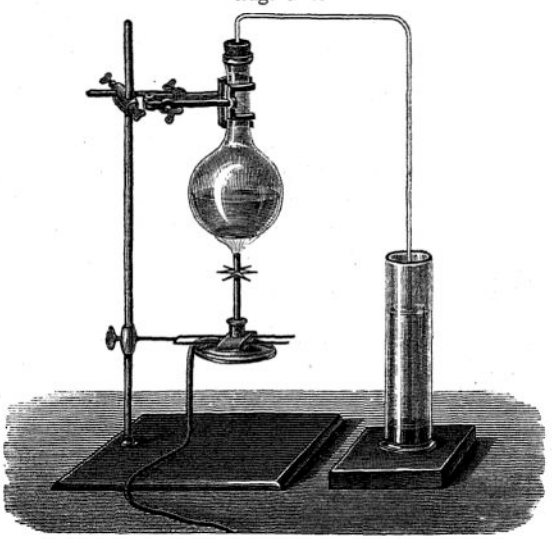
Silicofluorwasserstoff oder Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6.

(570) Wenn man die vorhergehende Verbindung in Wasser leitet, so findet folgende Umsetzung statt:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + Si(OH)_4.$$

Die Kieselsäure scheidet sich dabei als gallertartige Masse aus;

Fig. 250.



um zu verhüten, dass sich die Gasleitungsröhre verstopft, lässt man sie unter etwas Quecksilber tauchen, Fig. 250. Wenn die Masse

anfängt sich zu verdicken, muss man häufig umrühren, weil sich sonst Canäle bilden, durch die das Gas entweicht, ohne mit der Flüssigkeit in Berührung zu kommen.

Die dicke Gallerte wird dann auf Leinen gebracht, ausgepresst und das Filtrat bei einer niedrigen Temperatur möglichst concentrirt.

Dieselbe Säure bildet sich beim Auflösen von Kieselerde in Flusssäure und auch, wenn Siliciumfluorid in concentrirte Flusssäure geleitet wird. In letzterer Lösung scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $H_2SiF_6 + 2H_2O$ ab, welche bei 19° schmelzen [1]). Die gesättigte Lösung ist eine sehr saure, rauchende, farblose Flüssigkeit, welche man im Platingefässe ohne Rückstand verdampfen kann, da sie beim Erhitzen in Flusssäure und Siliciumfluorid zerfällt. Das specifische Gewicht wässeriger Silicofluorwasserstoffsäure ergiebt sich aus folgender Tabelle [2]):

Proc.	specif. Gew.
0,3	1,0040
1,0	1,0080
1,5	1,0120
2,0	1,0161
5,0	1,0407
10,0	1,0834

Mit den Basen bildet die Säure Salze, welche Silicofluoride genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme der Salze des Lithiums, Li_2SiF_6, Natriums, Na_2SiF_6, Kaliums, K_2SiF_6, Baryums, $BaSiF_6$, Calciums, $CaSiF_6$, und Yttriums, $YSiF_6$, welche mehr oder weniger schwer löslich sind. Das Baryumsalz löst sich in 3080 Theilen kalten Wassers und ist noch weniger löslich, wenn freie Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, dagegen löst es sich ziemlich leicht in anderen verdünnten Säuren. Die Säure dient daher als Reagens auf Baryumsalze und zur Trennung dieses Metalles von Strontium. Die löslichen Silicofluoride zeigen saure Reaction, schmecken bitter und sauer, und alle werden durch Erhitzen in metallisches Fluorid und Siliciumfluorid zerlegt.

Ein Siliciumsubfluorid, dessen genaue Zusammensetzung unbekannt ist, soll entstehen, wenn Siliciumfluorid über geschmolzenes Silicium geleitet und plötzlich abgekühlt wird. Es wird als ein weisses, flüchtiges Pulver ausgeschieden, welches weniger Fluor enthält, als das Tetrafluorid. Von Kaliumpermanganatlösung wird dasselbe reducirt [3]).

---

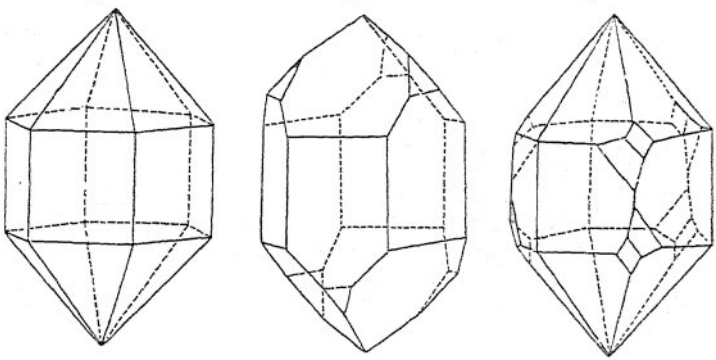
[1]) Kessler, Compt. rend. **90**, 1285. — [2]) Stolba, Journ. prakt. Chem. **90**, 193. — Troost und Hautefeuille, Ann. Chem. Phys. [5] **7**, 463.

Silicium und Sauerstoff.

Siliciumdioxyd oder Kieselerde, SiO_2.

(571) Silicium bildet nur dies eine Oxyd, welches, wie schon erwähnt, auf unserem Planeten in beträchtlicher Menge vorkommt. Es findet sich nicht nur im Mineralreiche, sondern auch im Pflanzenreiche, wo es in grösserer Menge im äusseren Ueberzuge der Strohhalme, Bambus, des spanischen Rohres und in Schachtelhalmen u. s. w. enthalten ist. Ferner kommt die Kieselerde im Panzer der Diatomaceen vor; die Infusorienerde oder Kieselguhr, welche massenhaft in der Lüneburger Haide und bei Berlin vorkommt, besteht aus dem Verwesungsrückstande solcher Geschöpfe, während die damit nahe verwandten Radiolarien oft äusserst zierliche, aus Stäben und Nadeln geflochtene Skelete

Fig. 251. Fig. 252. Fig. 253.



enthalten, die ebenfalls Kieselerde sind; sehr ähnliche Gebilde finden sich auch bei verschiedenen Seeschwämmen. Die Federn körnerfressender Vögel enthalten bis zu 40 Proc. Kieselerde.

Im Mineralreiche findet sie sich in drei verschiedenen Formen:

I. Quarz ist die Hauptform, in welcher die Kieselerde vorkommt; er krystallisirt im hexagonalen System und bildet Combinationen des Prismas mit Rhomboëdern mit dem Axenverhältniss 1 : 1,0999, Fig. 251, 252, 253. Er hat das specifische Gewicht 2,6 und die Härte 7. Die reinste Art ist der Bergkrystall, welcher farblos und durchsichtig ist. Der durch Mangan violett gefärbte Quarz wird Amethyst genannt und andere Arten nennt man ihrer Farbe nach Milchquarz, Rosenquarz und Rauchtopas, der durch bituminöse Stoffe braun gefärbt ist. Im krystallinisch-körnigen Zustande tritt er in mächtigen Massen als Quarzfels auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Granits, Syenits und Gneises. Im weniger reinen Zustande findet er sich im Quarzsande und Sandstein.

(572) II. Tridymit. Dieses Mineral, welches vom Rath in einem Trachytporphyr von Pachuca in Mexico entdeckte [1]), kommt auch in anderen ähnlichen Felsarten vor und findet sich in reichlicher Menge im Trachyt vom Stenzelberg im Siebengebirge. Tridymit krystallisirt wie der Quarz im hexagonalen System und bildet Combinationen von Prismen und einer Pyramide mit dem Axenverhältniss 1 : 1,631, welche das specifische Gewicht 2,3 und dieselbe Härte wie der Quarz haben, Fig. 254. Sehr eigenthümlich ist, dass dieses Mineral fast immer in Drillingskrystallen auftritt, Fig. 255, wovon sein Name abgeleitet ist, und von diesen sind wieder häufig zwei zu einem Zwilling, Fig. 256, zusammengewachsen.

Fig. 254.

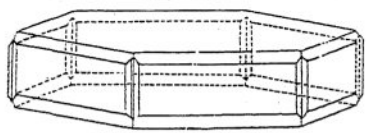


Fig. 255.

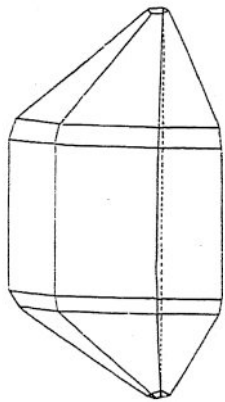
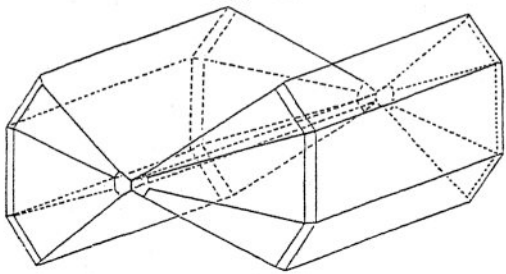


Fig. 256.



III. Amorphe Kieselerde kommt im Mineralreiche als Opal vor. Derselbe ist immer wasserhaltig, manchmal farblos, gewöhnlich aber verschieden gefärbt. Häufig kommen darin undurchsichtige Stellen vor, welche aus Kryställchen von Tridymit bestehen, der, wenn man den Opal in Kalilauge auflöst, als Pulver zurückbleibt (G. Rose). Chalcedon, Achat, Feuerstein u. s. w. sind innige Gemische von amorpher Kieselerde mit Quarz oder Tridymit und haben das specifische Gewicht 2,3 und höher.

Wie schon erwähnt, bildet sich wasserhaltige, amorphe Kieselerde, wenn man Siliciumtetrafluorid in Wasser leitet. Wenn diese gallertartige Masse mit Wasser gewaschen, getrocknet und erhitzt wird, so bleibt reine Kieselerde zurück.

Dieselbe bildet ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes Pulver. In derselben Form wird sie erhalten, wenn man das Silicat

[1]) Pogg. Ann. **133**, 507; **135**, 437.

eines Alkalimetalles mit einer Säure zersetzt. Zu diesem Zweck schmilzt man vier Theile Natriumcarbonat mit einem Theil Quarz oder Feuerstein, welche zuerst fein gepulvert werden müssen. Dies erreicht man dadurch, dass man das Mineral zum Glühen erhitzt und dann in kaltem Wasser ablöscht, wodurch es zerbrechlich wird und sich leicht pulvern lässt. Die geschmolzene Masse wird mit Salzsäure behandelt, wodurch sie gallertartig wird, und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit starker Salzsäure befeuchtet, um etwa vorhandenes Eisenoxyd oder andere Oxyde löslich zu machen, und dann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht.

Die amorphe Kieselerde hat das specifische Gewicht 2,2, wird sie aber längere Zeit heftig geglüht, so nimmt das specifische Gewicht zu, indem sie sich dann in Tridymit verwandelt [1]). Dieselbe Umwandlung erleidet fein gepulverter Bergkrystall beim Glühen und sein specifisches Gewicht vermindert sich dann von 2,6 auf 2,3 [2]).

(573) Die Kieselerde schmilzt im Knallgasgebläse und erstarrt beim Erkalten als durchsichtiges Glas, welches das specifische Gewicht 2,2 hat. Sie ist unlöslich in Wasser und allen Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche sie leicht löst. Auch in Aetzalkalien und selbst in Ammoniak ist die Kieselerde löslich, und zwar um so leichter, je feiner sie vertheilt ist. Besonders leicht löslich ist die amorphe, namentlich die wasserhaltige, die sich auch sehr leicht in den Carbonaten der Alkalimetalle löst. Kieselerde findet sich daher in manchen Quellwassern; besonders reich daran sind die heissen Quellen Islands, aus denen sie sich bei Luftzutritt absetzt. Das Vorkommen der Kieselerde in diesen Quellen wies zuerst Black 1794 nach; aber schon 1770 hatte Bergmann gezeigt, dass manche Quellen kleine Mengen von Kieselerde in Auflösung enthalten.

Wenn man eine alkalische Lösung der Kieselerde in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so wird das Glas angegriffen, und es entsteht ein saures Silicat, aus dem sich beim Erkalten Kieselerde abscheidet und über 180° als Quarz, unterhalb dieser Temperatur als Tridymit und bei gewöhnlicher Temperatur als wasserhaltige, amorphe Kieselerde [3]).

(574) Die verschiedenen Formen der Kieselerde finden vielfache technische Verwendungen, z. B. zur Fabrikation von Glas, Porcellan und Wasserglas, welche später besprochen werden sollen.

Die gefärbten Arten der Kieselerde werden als Schmucksteine benutzt, welche hauptsächlich in Oberstein und Idar im Nahethale geschliffen werden, wo sich früher sehr ergiebige Achatbrüche befanden, welche schon im Anfange des Mittelalters ausgebeutet wurden. Als

---

[1]) Rammelsberg, Ber. Deutsch. chem. Ges. 5, 1006. — [2]) G. Rose, ibid. 2. 338. — [3]) Maschke, Pogg. Ann. 145, 549; 146, 90.

dieselben erschöpft waren, erhielt die dortige Industrie einen neuen Aufschwung durch die Zufuhr von Achaten aus Brasilien. In neuerer Zeit hat man gelernt, die natürlichen Achate künstlich zu färben oder ihre ursprüngliche Farbe zu verändern. So werden braune oder gelbe Achate und Chalcedone durch starkes Erhitzen in rothen Carneol verwandelt, indem sich das in den ersteren enthaltene Eisenhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, in rothes Eisenoxyd, Fe_2O_3, verwandelt.

Manche Achate und Chalcedone werden leicht von Flüssigkeiten durchdrungen, was das künstliche Färben derselben erleichtert, da man in denselben dann leicht gefärbte Verbindungen niederschlagen kann. Dies war schon im Alterthume bekannt und wurde zum Dunkelfärben von Achaten benutzt; Plinius erwähnt, dass in Arabien Achate vorkämen, welche man sieben Tage und Nächte in Honig auskoche, und die dann so zubereitet würden, dass sie Adern, Striche und Flecke bekämen und sich dadurch zum Schmuck sehr eigneten. Das Auskochen mit Honig habe den Zweck, die Steine von allem Erdigen und Unreinen zu befreien. Plinius kannte nur die Hälfte des Geheimnisses; der Zweck war, den Stein mit Honig zu durchtränken und denselben dann zu verkohlen, um eine braune oder schwarze Färbung zu erzielen. Dieses Verfahren wurde von den römischen Steinschneidern sehr geheim gehalten, und Jahrhunderte lang kamen die „Romaner" in's Nahethal, um schlecht gefärbte Steine anzukaufen und sie zu Hause zu färben. Ein Handelsmann aus Idar, welcher vor noch nicht sehr langer Zeit in Paris war und wegen Schulden eingesteckt wurde, traf im Gefängnisse einen solchen Romaner und lockte ihm das Geheimniss ab, welches darin bestand, dass die mit Honig durchtränkten Steine in Schwefelsäure gelegt werden, die den Zucker des Honigs verkohlt, wodurch der Stein dunkel gefärbt wird [1]).

Ausser zu Schmuckgegenständen wird Achat und Chalcedon zu den für den Chemiker unentbehrlichen Reibschalen benutzt, und aus Bergkrystall fertigt man sehr dauerhafte und unveränderliche Gewichtssätze für chemische Wagen an.

Die Infusorienerde, welche ein sehr leichtes, lockeres Pulver darstellt, dient zur Herstellung von Dynamit, ferner zum Filtriren anstatt des Sandes, und zur Umhüllung von Dampfröhren, da sie ihres physikalischen Zustandes wegen die Wärmeausstrahlung fast vollständig verhindert. Da sie sich sehr leicht ihres fein vertheilten Zustandes wegen mit Alkalien verbindet, so wird sie auch zur Darstellung von Wasserglas (löslichem Natriumsilicat) verwendet.

Kieselsäure.

(575) Die Kieselerde gehört zu der Klasse der säurenbildenden Oxyde, der ihr entsprechenden Kieselsäure oder Siliciumsäure sollte

[1]) Bericht über die Entw. d. chem. Ind. u. s. w.

die Formel H_4SiO_4 oder $(HO)_4Si$ zukommen, wie sich dies aus folgender Tabelle ergiebt, in welcher die Hydride der vier Gruppen der Nichtmetalle und deren sauerstoffreichsten Säuren zusammengestellt sind:

HCl	Chlorwasserstoff	$HClO_4$	$= (HO)ClO_3$	Perchlorsäure,
H_2S	Schwefelwasserstoff	H_2SO_4	$= (HO)_2SO_2$	Schwefelsäure,
H_3P	Phosphorwasserstoff	H_3PO_4	$= (HO)_3PO$	Orthophosphorsäure,
H_4Si	Siliciumwasserstoff	H_4SiO_4	$= (HO)_4Si$	Orthokieselsäure.

Die reine, wasserfreie Orthokieselsäure ist aber eben so wenig bekannt, wie die wasserfreie schweflige Säure oder die Kohlensäure, da sie, wie diese, grosse Neigung hat, in das entsprechende Oxyd und Wasser zu zerfallen. Versetzt man eine Lösung von Natriumsilicat (Wasserglas) mit Salzsäure, so fällt ein Theil der Kieselsäure als Gallerte aus, während ein anderer Theil in Lösung bleibt und, ist die Lösung genügend verdünnt, so entsteht gar kein Niederschlag, sondern man erhält eine vollständig klare Lösung, welche, neben freier Kieselsäure, Natriumchlorid und Salzsäure enthält. Um dieselben zu trennen, bringt man die Flüssigkeit in einen Glasring, mit Pergamentpapier umbunden, und lässt denselben auf einer grossen Menge von Wasser schwimmen. Das Natriumchlorid und die Salzsäure gehen in das äussere Wasser über, und eine klare, wässerige Lösung von Kieselsäure bleibt zurück. Diese Trennung, welcher ihr Entdecker Graham den Namen Dialyse gegeben hat, beruht darauf, dass das Pergamentpapier alle in Lösung befindlichen krystallinischen Körper oder Krystalloïde durchlässt, während alle amorphen, gallertartigen Körper oder Colloïde, wie Gummi, Leim u. s. w. durch dasselbe nicht dialysiren [1]). Man kann so eine Lösung von reiner Kieselsäure erhalten, welche 5 Procent enthält, und diese lässt sich durch Eindampfen in einer Kochflasche concentriren, bis der Gehalt an Siliciumdioxyd auf 15 Proc. gestiegen ist. Kocht man aber die Lösung in einem offenen Gefässe, wie in einer Porcellanschale, ein, so fängt sie vom Rande an zu gerinnen und das Ganze erstarrt dann zu einer Gallerte. Die Lösung der Kieselsäure hat eine schwach saure Reaction, ist aber ganz geschmacklos und erstarrt nach einiger Zeit von selbst zu einer durchsichtigen Gallerte. Die Gegenwart von etwas freier Salzsäure oder eines Aetzalkalis verzögert diese Gerinnung; dagegen wird sie selbst durch sehr geringe Mengen löslicher kohlensaurer Salze beschleunigt. Lässt man die klare Lösung bei 15° im luftverdünnten Raume verdampfen, so bleibt eine durchsichtige, glasartige Masse zurück, welche, wenn über Schwefelsäure getrocknet, annähernd die Zusammensetzung $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$ hat. Man hat dieselbe als Metakieselsäure bezeichnet. Durch Trocknen der gallertartigen Kieselsäure bei verschiedener Temperatur glaubte man andere Hydrate von bestimmter Zusammensetzung

[1]) Ann. Chem. Pharm 121, 1.

erhalten zu haben, und ebenso nahm man an, dass die verschiedenen Arten des Opals, welcher gewöhnlich Wasser enthält, aus Hydraten von bestimmter Zusammensetzung beständen, welche den verschiedenen Arten der Phosphorsäure entsprächen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Wassergehalt der künstlich dargestellten, sowie der natürlichen, amorphen Kieselerde innerhalb so weiter Grenzen schwankt und bei so niedriger Temperatur zu entweichen anfängt, dass man ihn nur als mechanisch anhaftend halten, oder diese sogenannten Hydrate als lose Verbindungen von Kieselerde und Wasser betrachten muss.

(576) Silicate. Wenn uns auch kein festes Kieselsäurehydrat von bestimmter Zusammensetzung mit Sicherheit bekannt ist, so kennen wir doch eine grosse Anzahl Salze der Kieselsäure, oder Silicate, von denen die grösste Mehrzahl als Mineralien vorkommt. Einige wenige hat man künstlich dargestellt, und unter diesen sind theoretisch am wichtigsten die flüchtigen, organischen Silicate oder Aether der Kieselsäure, d. h. Verbindungen, welche sich von den verschiedenen hypothetischen Modificationen der Kieselsäure dadurch ableiten, dass der Wasserstoff durch einwerthige Radicale, z. B. Aethyl C_2H_5, ersetzt ist.

Unsere Kenntnisse über die chemische Natur der natürlich vorkommenden Silicate sind sehr beschränkt und gehen dieselben in der Regel nicht über die empirische oder einfachste Formel der Verbindung hinaus. Viele in der Natur vorkommende Silicate enthalten Wasser, welches entweder als Krystallwasser, das bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entweicht, oder als Constitutionswasser, bei starkem Erhitzen fortgehend, vorhanden ist.

Nach Groth[1]) gehören fast sämmtliche Mineralien in die eine oder andere Klasse der unten angeführten Tabelle. Die römischen Ziffern oberhalb der Symbole bezeichnen die Anzahl Wasserstoffatome, die durch die gegebene Gruppe ersetzt werden können. In vielen Mineralien werden einige Metalle theilweise durch äquivalente Mengen anderer isomorpher Elemente ersetzt. Die Formeln der in der Tabelle ebenfalls aufgeführten organischen Silicate sind durch die Dampfdichte der Verbindungen bestätigt.

I. Derivate der Orthokieselsäure, H_4SiO_4.

Aethylorthosilicat	$(C_2H_5)_4SiO_4$,
Natriumsilicat	Na_4SiO_4,
Olivin	$\overset{II}{Mg}_2SiO_4$,
Phenakit	Be_2SiO_4,
Dioptas	H_2CuSiO_4,

[1]) Tabellarische Uebersicht der Mineralien.

II. Derivate der Metakieselsäure, H_2SiO_3.

Diäthylsilicat	$(C_2\overset{I}{H}_5)_2SiO_3$,
Kaliummetasilicat	$\overset{I}{K}_2SiO_3$,
Wollastonit	$\overset{II}{Ca}SiO_3$,
Enstatit	$\overset{II}{Mg}SiO_3$,
Augit	$\overset{II}{Ca}\overset{II}{Mg}(SiO_3)_2$,
Leucit	$\overset{I}{K}\overset{III}{Al}(SiO_3)_2$,
Talk	$\overset{I}{H}_2\overset{II}{Mg}_3(SiO_3)_4$,
Smaragd	$\overset{II}{Be}_3\overset{III}{Al}_2(SiO_3)_6$.

III. Derivate der Dikieselsäure und Polykieselsäuren, Disilicate.

Hypothetische Säure:

$H_2Si_2O_5 = 2SiO_2 + H_2O$ . .	Petalit	$\overset{I}{Na}\overset{I}{Li}Si_2O_5$,
$H_6Si_2O_7 = 2SiO_2 + 3H_2O$ . .	Okenik	$\overset{II}{Ca}H_4Si_2O_7$,
	Serpentin	$\overset{II}{Mg}_3Si_2O_7$,
$H_{10}Si_2O_9 = 2SiO_2 + 5H_2O$ . .	Euclas	$\overset{III}{Al}_2\overset{II}{Be}_2Si_2O_9$.

Trisilicate.

Hypothetische Säure:

$H_4Si_3O_8 = 3SiO_2 + 3H_2O$	Orthoklas (Kalifeldspath)	$\overset{III}{Al}_2\overset{I}{K}_2(Si_3O_8)_2$,
$H_{10}Si_3O_{11} = 3SiO_2 + 5H_2O$	Prehnit	$\overset{III}{Al}_2\overset{II}{Ca}_2Si_3O_{11}$,
$H_{14}Si_3O_{13} = 3SiO_2 + 7H_2O$	Aluminiumepidot	$\overset{III}{Al}_6\overset{II}{Ca}_4H_2(Si_3O_{13})_2$.

IV. Basische Silicate. Derivate der Ortho- und Metakieselsäure.

Andalusit	$\overset{III}{Al}(\overset{I}{Al}O)SiO_4$,
Calomin (Kieselzinkerz) . .	$(\overset{I}{Zn}O\overset{I}{H})_2SiO_3$,
Serpentin	$\overset{II}{Mg}_2(\overset{I}{Mg}O\overset{I}{H})H_3(SiO_4)_2$.

V. Wasserhaltige Silicate.

1) Zeolithe, welche Krystallisationswasser enthalten:

Natrolith	$\overset{I}{Na}_2\overset{III}{Al}(\overset{I}{Al}O)(SiO_3)_3 + 2H_2O$,
Analcium	$NaAl(SiO_3)_2 + H_2O$,

2) Solche, welche wechselnde Mengen Wasser, lose gebunden enthalten:

Allophan	$Al_2Si\,O_5 + 5\,H_2O$
Metalloysit	$Al_2Si_2O_7 + 4\,H_2O$

Viele Silicate sind künstlich dargestellt worden, entweder durch Schmelzen der betreffenden Substanzen in geeigneten Mischungsverhältnissen, mit oder ohne Flussmittel, oder durch Erhitzen derselben mit Wasser bei hoher Temperatur und unter hohem Druck. Auf diese Weise sind beispielsweise Feldspath, Olivin, Granat u. A. künstlich erhalten worden. Die bezüglichen Versuche haben viel zur Aufklärung der Entstehung vulkanischer Gesteine beigetragen [1]).

Nur die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und bilden das sogenannte Wasserglas, das um so leichter löslich ist, je mehr Alkali es enthält. Helmont kannte schon diese Eigenschaft und wusste, dass Säuren aus dieser Lösung die Kieselerde wieder niederschlagen. Die Lösung der alkalischen Silicate war früher unter dem Namen Kieselfeuchtigkeit bekannt. Von den in Wasser unlöslichen Silicaten werden einige von Salzsäure leicht angegriffen, namentlich die wasserhaltigen, Zeolithe, wobei sich die Kieselsäure als Gallerte ausscheidet. Um die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate aufzuschliessen, muss man sie mit einem Alkali zusammenschmelzen und die Schmelze mit Salzsäure behandeln.

Siliciumoxychlorid, Si_2Cl_6O.

Volumgewicht des Dampfes = 142,09.

(577) Wenn man den Dampf von Siliciumtetrachlorid über Feldspath, $Al_2K_2Si_6O_{16}$, leitet, welcher in einer Porcellanröhre zur Weissgluth erhitzt ist, so entstehen Kaliumchlorid und Siliciumoxychlorid. Diese Verbindung ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche bei 137° siedet und von Wasser in Kieselsäure und Salzsäure zerlegt wird.

Durch weitere Einwirkung dieser Verbindung auf rothglühenden Feldspath oder Porcellan sind die folgenden Oxychloride erhalten worden [2]):

	Siedepunkt.
$Si_4O_4Cl_8$ . .	198 bis 202°
$Si_8O_{10}Cl_{12}$ . .	gegen 300°
$(Si_2O_3Cl_2)n$.	„ 400°
$(Si_4O_7Cl_2)n$.	„ 440°

[1]) Vergleiche: Fuchs, Die künstlichen Mineralien. Fouqué u. Levy Synthèse des minéraux et des roches. Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux. Traube, Ber. Deutsch. chem. Ges. **26**, 2735. — [2]) Troost u. Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. [2] **16**, 240 und Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 453.

Die Moleculargewichte der beiden ersteren sind durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes ihres Dampfes gefunden worden; die der letzteren sind noch unbekannt und jedenfalls Vielfache der gegebenen einfachsten Formeln.

Silicium und Schwefel.

Siliciumdisulfid, SiS_2.

(578) Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man ein Gemisch von Kohle und Kieselerde, wie es zur Bereitung von Siliciumchlorid dient und leitet bei Weissgluth Schwefelkohlenstoffdampf darüber. Sie bildet lange, seidenglänzende, biegsame Nadeln, welche durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zerlegt werden; letztere erhält man in der Form der ursprünglichen Krystalle, wenn man diese feuchter Luft aussetzt [1]).

Ein orangegelbes Subsulfid, SiS, und ein Oxysulfid des Siliciums, SiOS, sollen sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Silicium in der Weissgluth bilden (Colson [2]).

Siliciumchlorhydrosulfid, $SiCl_3SH$.

Volumgewicht des Dampfes = 83,25.

Diese Verbindung wurde von Pierre [3]) entdeckt; aber ihre richtige Zusammensetzung wurde erst von Friedel und Ladenburg festgestellt [4]).

Um sie darzustellen, leitet man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Siliciumchloriddampf durch eine rothglühende Porcellanröhre:

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + ClH.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 96° siedet und deren Dampf das specifische Gewicht 5,78 hat; sie raucht an der Luft, da sie durch Feuchtigkeit in Salzsäure, Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Silicium und Stickstoff.

Siliciumnitrid, Si_2N_3.

(579) Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchlorid und wenn man krystallisirtes Silicium sehr heftig in Stickstoff erhitzt. Es ist ein weisses, amorphes, unschmelzbares

---

[1]) Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] **38**, 314. — [2]) Bull. Soc. Chim. [2] **38**, 56. — [3]) Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 286. — [4]) Ibid. [4] **27**, 411.

Pulver, welches von keiner Säure, ausser Flusssäure, gelöst wird, wobei Ammoniumsilicofluorid entsteht. An feuchter Luft zersetzt es sich langsam und riecht daher nach Ammoniak, mit Kali geschmolzen, liefert es Ammoniak und Kaliumsilicat [1]).

Silicium und Kohlenstoff.

Siliciumcarbamid.

Moissan [2]) erhielt diese Verbindung in reinem Zustande durch Schmelzen von Silicium mit der erforderlichen Menge von Kohle in einem elektrischen Ofen. Dieselbe wird auch durch Einwirkung von Kohle auf Eisensilicid und durch Vereinigung der Dämpfe von Kohlenstoff und Silicium im elektrischen Ofen erhalten; es scheiden sich hierbei Nadeln des Carbids ab (Moissan). In reinem Zustande sind die Krystalle farblos oder saphirblau und erscheinen in der Regel als sechsseitige Platten; die durch Vereinigung des Dampfes von Kohlenstoff und Silicium entstandene Verbindung ist prismatisch. Das specifische Gewicht der Krystalle, welche Rubin zu ritzen im Stande sind, beträgt 3,12. Siliciumcarbid wird von Sauerstoff, selbst bei einer Temperatur von 1000°, nicht oxydirt, ebenso indifferent zeigt sich die Verbindung gegenüber Säuren, und beim Schmelzen mit Sauerstoff abgebenden Alkalisalzen. Chlor zersetzt Siliciumcarbid bei einer Temperatur von 1200° vollständig.

Siliciumcarboxyd, SiCO.

Wird Silicium im Kohlendioxydstrome zur Weissgluth erhitzt, so resultirt eine grünlich-weisse Masse, welche nach Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure die Zusammensetzung $(SiCO)_x$ besitzt.

$$3\,Si + 2\,CO_2 = 2\,SiCO + SiO_2.$$

Diese Verbindung ist beständig gegen Alkalien und bleibt auch beim Erhitzen im Sauerstoffstrome unverändert. Ein Gemenge von Bleioxyd und Bleichromat oxydirt das Siliciumcarboxyd beim Schmelzen.

Nach analogen Methoden erhielt Colson [3]) noch amorphe Substanzen, entsprechend den empirischen Formeln $SiCO_3$, Si_2C_2O und $Si_2C_3O_2$.

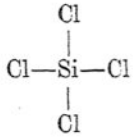
Constitution der flüchtigen Siliciumverbindungen.

(580) Silicium ist ein vielwerthiges Element und bildet eine Reihe von Verbindungen, welche flüchtig sind und deren Moleculargewicht

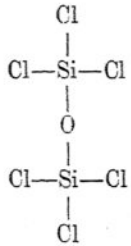
[1]) Deville u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **104**, 256 u. **110**, 248; Schützenberger u. Colson, Compt. rend. **92**, 1508. — [2]) Compt. rend. **117**, 425. — [3]) Bull. Soc. Chim. [2] **38**, 56.

man daher leicht ermitteln kann. Wenn man dasselbe kennt, so kann man auch die chemische Constitution dieser Körper erklären, d. h. die Art und Weise, wie sich die verschiedenen Atome in der Molekel gegenseitig anziehen. Die folgenden graphischen Formeln stellen die Constitution der wichtigsten dieser Verbindungen vor:

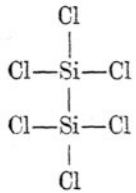
Siliciumtetrachlorid:



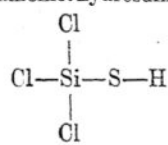
Siliciumoxychlorid:



Siliciumtrichlorid:



Siliciumchlorhydrosulfid:



Zur Gruppe IV. gehören ausser den oben besprochenen Elementen, Kohlenstoff und Silicium, noch Germanium, Zinn und Blei. Die beiden ersteren bilden, wie Kohlenstoff und Silicium, flüchtige Verbindungen von der Zusammensetzung $GeCl_4$, $SnCl_4$; die entsprechende Bleiverbindung ist nur bei niedriger Temperatur beständig. Die Sauerstoffverbindungen von Germanium und Zinn, GeO_2 und SnO_2, entsprechen dem Charakter des SiO_2 und sind Säuren, während das PbO_2 als indifferentes Oxyd zu betrachten ist. Während Kohlenstoff und Silicium mit Wasserstoff flüchtige Verbindungen liefern, gehen die anderen erwähnten Elemente mit Wasserstoff keine Verbindungen ein, ein Verhalten, welches die Elemente mit ausgesprochen metallischem Charakter besonders auszeichnet. Germanium, Zinn und Blei werden im zweiten Bande besprochen werden. An Silicium, Germanium und Zinn schliessen sich weiter die Elemente Titan, Zirkon und Thorium an, welche, ihrem chemischen Charakter nach, dem Zinn am ähnlichsten sind. Bei den höchsten Sauerstoffverbindungen dieser Elemente, von der Zusammensetzung RO_4, tritt indess eine mehr basische Natur hervor, als beim Zinn. Ebenso zeigen die Hydroxyde dieser Elemente, von der Zusammensetzung $R(OH)_4$ und $RO(OH)_2$, einen deutlich basischen Charakter gegenüber der Zinnsäure, so dass die Salze beständig sind. Das Zirkonoxyd besitzt ausgesprochenere basische Eigenschaften, als das Titanoxyd, und das Thoriumoxyd ist basischer als das Zirkonoxyd,

so dass die Basicität mit dem Steigen des Atomgewichtes (Ti 48, Zr 90, Th 231,9) im Zusammenhange steht. Hiernach nimmt die Fähigkeit der Hydroxyde, Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, entsprechend ab, so dass in der Hydroxydverbindung des Thoriums kein Wasserstoff gegen Metall ausgetauscht werden kann, die Bildung von Salzen demnach ausgeschlossen ist.

Titan.

Ti = 48.

(581) Im Jahre 1789 fand William Gregor[1]) in einem in Cornwall vorkommenden und nach seinem Fundorte Menachanit oder Menaccanit benannten Mineral das Oxyd eines neuen Metalles, für welches Kirwan den Namen Menachine vorschlug. Unabhängig davon untersuchte Klaproth 1795 ein anderes Mineral, das als rother Schörl betrachtet wurde und jetzt Rutil genannt wird, und fand darin ebenfalls ein bis dahin unbekanntes Metall, das er Titan nannte. Zwei Jahre darauf stellte er fest, dass dasselbe identisch mit dem von Gregor entdeckten Metall ist. Klaproth zeigte, dass Rutil hauptsächlich aus Titanoxyd besteht, doch gelang es ihm nicht, dieses rein zu erhalten; erst 1821 wurde das reine Oxyd von H. Rose dargestellt.

Titan ist ein seltenes, obwohl ziemlich verbreitetes Element, welches vorzugsweise als Rutil auftritt, der aus unreinem Titanoxyd, TiO_2, besteht; dieselbe Zusammensetzung haben Anatas und Brookit, welche aber eine andere Krystallform besitzen. Andere Titanmineralien sind: Menaccanit oder Titaneisen, $(FeTi)_2O_2$, Perowskit, $(CaFe)TiO_3$, Titanit, $CaTiSiO_5$, Schorlamit, $Ca(TiFe)SiO_2$, und Yttrotitanit, $CaY(TiAlFe)SiO_5$. Ferner kommt es in anderen Silicaten mit Zirkonium und in verschiedenen, später zu erwähnenden Tantal- und Niobmineralien vor. Magneteisenstein enthält häufig Titandioxyd, weshalb Roheisen und seine Schlacken häufig titanhaltig sind. In unbedeutender Menge kommt es im Basalt, Trapp und anderen Felsarten vor, und findet sich daher spurweise in den meisten Bodenarten. Seine Gegenwart ist auch in einigen Meteorsteinen nachgewiesen worden, und in der Sonne ist es reichlich enthalten.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Titans ist, sich bei hoher Temperatur mit Stickstoff zu verbinden; die ersten Versuche, das Metall durch Reduction des Oxydes mit Kohle zu erhalten, lieferten daher statt dessen Stickstofftitan. Reiner erhielt es Berzelius durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Kalium; statt des letzteren Metalles kann man natürlich auch das billigere Natrium anwenden; aber selbst wenn man das Gemisch mit Kochsalz bedeckt, ist es schwierig, ein

[1]) Crell's Annalen 1791.

stickstofffreies Präparat zu erhalten. Die Reduction des Titandioxydes mittelst Natrium geht nach v. d. Pforten[1]) nur bis zum Titanmonoxyd. Cl. Winkler[2]) versuchte die Reduction des Titandioxydes mittelst Magnesium, erhielt indess niemals metallisches Titan, sondern ein Gemenge von Monoxyd mit Magnesiumtitanat, so dass der Vorgang anstatt, wie anzunehmen, durch

$$TiO_2 + 2\,Mg = Ti + 2\,MgO,$$

durch die Gleichung

$$2\,TiO_2 + MgO = TiO + MgTiO_3$$

ausgedrückt werden kann.

Nach Wöhler und Deville bringt man zur Darstellung des Titans in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase oder Porcellan, welche vorher mit reinem Wasserstoff gefüllt wurde, ein Schiffchen, welches Kaliumtitanfluorid, und ein anderes, welches Natrium enthält, und erhitzt im Wasserstoffstrome in der Art, dass der Natriumdampf zum Titansalz tritt. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser bleibt das Titan als amorphes, dem reducirten Eisen ähnliches Pulver zurück. Kaliumtitanfluorid mit Natrium in einem fest verschlossenen Porcellantiegel erhitzt, liefert das Titan als poröse, schwarze Masse, die an verschiedenen Stellen messinggelbe oder broncefarbige Theilchen aufweist[3]).

Die Reinheit des auf obige Weise erhaltenen Titans ist in letzterer Zeit ebenfalls angezweifelt worden. Auf Grund seiner Versuche kommt Winkler (loc. cit.) zu dem Schlusse, dass das Titan noch nicht rein dargestellt sei. Thatsächlich sind Versuche, das Titan durch Zusammenschmelzen mit Magnesium, Zink oder Aluminium krystallisirt zu erhalten, fehlgeschlagen[4]).

Nach den Untersuchungen von Nilson und Pettersson[5]) beträgt die specifische Wärme des Titans zwischen 0^0 und 100^0 0,1125, welche bei Steigerung der Temperatur zunimmt und bei 444^0 gleich 0,1620 ist. An der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, verbrennt Titan mit blendendem Lichte. Bei 100^0 zersetzt dasselbe Wasser, es löst sich in verdünnten Säuren beim Erwärmen und verbindet sich in der Wärme mit den Elementen der Chlorgruppe.

Titan und Sauerstoff.

(582) Titandioxyd, TiO_2. Titan bildet mehrere Oxyde, von denen das Dioxyd das wichtigste ist, welches zusammen mit Eisenoxyd

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2072. — [2]) Ibid. **23**, 266. — [3]) Göttinger Nachrichten 1857, S. 237. — [4]) Glatzel, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, Ref. 134; vergl. Winkler, Ber. deutsch. chem. Ges.; ferner Polis, Ber. d. chem. Ges. Aachen, Chem.-Zeit. 1890, S. 1003. — [5]) Glatzel, Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1829.

und anderen Oxyden als Rutil vorkommt; er ist isomorph mit Zinnstein und bildet diamantglänzende, gewöhnlich braun bis roth, aber auch anders gefärbte, tetragonale Krystalle, Fig. 257, vom specifischen Gewicht 4,18 bis 4,25, findet sich im Granit, Syenit, Gneiss und Glimmerschiefer, seltener in körnigem Kalkstein und Dolomit, und kommt auch in Körnern in Gold führendem Sande vor. Anatas hat dieselbe Zusammensetzung wie Rutil und krystallisirt ebenfalls tetragonal, aber in einer vom Rutil ganz verschiedenen Form, Fig. 258, hat das specif. Gewicht 3,82 bis 3,95 und gewöhnlich eine braune bis schwarze Farbe, ist manchmal aber auch tief blau und zeigt Diamantglanz. Titandioxyd tritt auch noch in einer dritten, ebenfalls tetragonalen Form als Brookit auf, welcher auch Eisenoxyd enthält und gelbe, röthliche oder bräunliche Krystalle vom specif. Gewicht 3,86 bis 4,23 bildet.

Fig. 257.

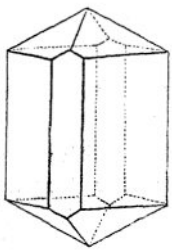
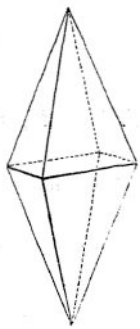


Fig. 258.



Um reines Titandioxyd darzustellen, schmilzt man fein gepulverten Rutil mit der sechsfachen Menge von saurem Kaliumsulfat, zieht die Schmelze mit kaltem Wasser aus und kocht anhaltend, wodurch alles Titan als Hydroxyd gefällt wird. Eine andere Methode besteht darin, das Mineral mit drei Theilen Potasche und zwei Theilen Kali zu schmelzen, die Schmelze mit kaltem Wasser auszuziehen, den Rückstand in concentrirter Salzsäure zu lösen und die mit Wasser verdünnte Lösung längere Zeit zu kochen. Der Niederschlag enthält stets Eisenoxyd und möglicherweise auch Zinnoxyd, da dieses häufig mit Rutil vorkommt. Um diese Beimischungen zu entfernen, kann man auf verschiedene Weise verfahren [1]).

Nach H. Rose vermischt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und Ammoniumsulfid, um das Zinn in Lösung zu erhalten, und behandelt den Niederschlag mit Salzsäure, um Eisensulfid und Mangansulfid, welches ebenfalls vorhanden sein kann, zu entfernen. Nach Streit und Franz [2]) fällt man die kalte salzsaure Lösung des unreinen Hydroxydes mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Zinnsulfid ab und erhitzt das Filtrat auf 45°, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Das Filtrat, welches etwa 8 bis 9 Proc. Titanoxyd enthalten soll, wird mit 0,2 Raumtheilen Essigsäure vom specif. Gewicht 1,038 und 0,33 Raumtheilen eines Gemisches von einem Theil Schwefelsäure und fünf Theilen Wasser vermischt und gekocht, bis nach acht bis zehn Stunden alles Hydroxyd gefällt ist, welches man mit mit etwas

[1]) Gmelin-Kraut, Lehrb. d. Chem. [2] 2, 9. — [2]) Journ. prakt. Chem. 108, 65.

Essigsäure versetztem Wasser wäscht. Dasselbe kann noch Vanadin enthalten und hat dann eine gelbliche Farbe. Man entfernt es durch Kochen des Niederschlages mit einer Lösung von Kaliumsulfid, welche sich dabei rothgelb färbt und die man heiss abfiltrirt. Wenn nöthig, wiederholt man dieses Verfahren [1]).

Das reine Hydroxyd lässt, bei Luftzutritt geglüht, Titandioxyd als weisses, in Wasser unlösliches Pulver zurück, welches beim Glühen citronengelb und bei sehr hoher Temperatur bräunlich erscheint. Das schwach geglühte hat das spec. Gewicht 3,89 bis 3,95, nach längerem, heftigem Glühen steigt es bis auf 4,25. Aus Titaneisen erhält man reines Titanoxyd, wenn man es in einem Gemisch von Chlor und Salzsäure glüht, wobei sich Eisenchlorid verflüchtigt (Friedel und Guérin):

$$2\,FeTiO_3 + 4\,HCl + Cl_2 = Fe_2Cl_6 + 2\,TiO_2 + 2\,H_2O.$$

Künstlich kann man es in den drei Formen, in welchen es in der Natur vorkommt, erhalten. Rutil entsteht in gelben Krystallen, wenn man das Dioxyd mit Phosphorsalz im Porcellanofen zusammenschmilzt. Statt des Phosphorsalzes kann man auch Borax anwenden oder Kaliumcarbonat, wenn man so stark erhitzt, das dasselbe theilweise verdampft; man erhält so rothe Rutilkrystalle vom specif. Gewicht 4,26. Auch durch Glühen im Salzsäurestrome verwandelt sich das amorphe Oxyd in Rutil.

Erhitzt man das Fluorid auf den Schmelzpunkt des Cadmiums und leitet feuchte Luft oder mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoff darüber, so erhält man farblose bis blauviolette Anataskrystalle, welche sich auch bilden, wenn man das Sesquichlorid in einem Luftstrome erhitzt, wobei sich Titantetrachlorid verflüchtigt.

Fluorwasserstoff verwandelt das Dioxyd bei schwacher Rothgluth in Anatas, bei stärkerer in Brookit und bei sehr hoher in Rutil; dieselben entstehen natürlich auch, wenn man das Fluorid bei den betreffenden Temperaturen mit Wasserdampf zersetzt. Brookit bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von einem Theil Titandioxyd, fünf Theilen Kieselerde und zwölf Theilen Flussspath eine Stunde lang glüht und über die dunkel glühende Masse einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff leitet.

Glüht man Titandioxyd in einem reducirenden Gase mit Chlorwasserstoff, so bilden sich kleine, rechtwinkelige Krystalle von dunkel indigoblauer Farbe, welche die Formel Ti_3O_5 haben.

(583) Titansesquioxyd, Ti_2O_3, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man das Dioxyd heftig in Wasserstoff glüht, und als Nebenproduct in der Darstellung des Oxychlorides, $Ti_2O_2Cl_2$, in violettschimmernden, kupferrothen Krystallen, die isomorph mit Eisenglanz

[1]) v. der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 207.

sind (Friedel und Guérin). Es löst sich in Säuren mit violetter Farbe.

Nach v. der Pfordten hat das durch Reduction mit Wasserstoff erhaltene Oxyd eine blauschwarze Farbe und die Formel Ti_7O_{12}.

Titaneisen oder Menaccanit, Ferrotitanat ($FeTiO_3$) mit wechselnden Mengen von Eisenoxyd. Dieses Mineral, in welchem das Titan zuerst entdeckt wurde, ist ziemlich verbreitet und krystallisirt in eisenschwarzen, mit Eisenglanz isomorphen, hexagonalen Krystallen, besonders schön bei Krageroë in Norwegen; häufig kommt es auch in losen Körnern oder als Sand vor; sein specif. Gewicht schwankt zwischen 4,5 bis 5,0, da seine Zusammensetzung wechselt; gewöhnlich betrachtet man es als ein Gemisch von Ferrotitanat mit Eisensesquioxyd, eine Ansicht, welche durch die Untersuchungen von Koenig und v. der Pfordten[1]) bestätigt worden ist. H. Rose hielt das Titaneisen für ein isomorphes Gemenge der Sesquioxyde des Eisens und des Titans.

Hydroxyde des Titans. Dieselben existiren in drei Modificationen, deren Wassergehalt je nach der Art der Darstellung oder der Methode des Trocknens sehr wechselnd ist, und welche sich nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten lassen.

Titansäure erhält man durch Fällen der salzsauren Lösung mit einem Alkali als weissen, voluminösen Niederschlag, welcher, in der Kälte gewaschen und getrocknet, in Säuren vollständig löslich ist und sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung in das Dioxyd verwandelt.

Gallertartige Titansäure entsteht, wenn man Titandioxyd mit Potasche schmilzt, die Masse durch Waschen mit Wasser von einem Ueberschusse des letzteren befreit und dann in wenig concentrirter Salzsäure löst. Nach längerem Stehen scheidet sich die Titansäure als Gallerte ab, welche beim Kochen mit Wasser in die folgende Verbindung übergeht (v. der Pfordten).

Metatitansäure ist der Niederschlag, der aus den sauren Lösungen durch Kochen gefällt wird; dieselbe Verbindung entsteht durch Oxydation des Metalles mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,25 und beim Trocknen der Titansäure bei höherer Temperatur. Sie geht beim Glühen ohne Feuererscheinung in das Dioxyd über und ist in Säuren fast unlöslich, mit Ausnahme von heisser, concentrirter Schwefelsäure.

Titantrioxyd (Titanperoxyd), TiO_3. Zur Erkennung des Titans in seinen Lösungen, sowie in Niederschlägen von Kieselsäure schlug Schönn[2]) das Wasserstoffsuperoxyd vor, welches die Lösungen, sowie die Titansäure selbst gelb bis rothgelb färbt. Ueber die Natur

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1485. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41 u. 330.

der durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Titansäurelösungen haben Piccini[1]) und Weller[2]) zunächst Mittheilung gemacht. Piccini behandelte eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure mit Baryumsuperoxyd und fällte die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge. Die Analyse der Niederschläge führte zu den verschiedensten Formeln: Ti_5O_{11}, Ti_4O_9, Ti_3O_7, Ti_2O_5. Diese Verbindungen wurden aufgefasst als aus einem bis vier Molekeln TiO_2 mit einer Molekel TiO_3 bestehend. Diese vermeintlichen Verbindungen sind indess, wie spätere Versuche von A. Classen[3]) bewiesen, nur Gemische und ist die Verbindung TiO_3 nach einem analogen Verfahren nicht darstellbar.

Verfährt man nun in der Art, dass man eine Titanlösung mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und unter Umrühren Kalilauge zufügt, so löst sich der zuerst entstehende gelbe Niederschlag vollständig auf; aus dieser Lösung scheidet sich nach langem Stehen ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus. Ammoniak und Ammoniumcarbonat verhalten sich wie Kalilauge. Der entstehende gelbe Körper hat die Eigenthümlichkeit, Wasser und Salze in grosser Menge zurück zu halten, so dass der anscheinend ausgewaschene und getrocknete Niederschlag Salze und grössere Mengen von Wasser mechanisch eingeschlossen enthält. Der Sauerstoffgehalt der reinen Verbindung schwankt zwischen 15 Proc. und 16,5 Proc.; die Formel TiO_3 verlangt 16,6 Proc. Da die Verbindung selbst sehr unbeständig ist, so ist es nicht möglich, die wahre Natur derselben zu ermitteln (Classen).

Titanoxydhydrid.

Cl. Winkler[4]) stellte eine solche Verbindung von der Zusammensetzung Ti_3HO_4 auf folgende Weise dar. Man erhitzt ein Gemenge von einer Molekel Titandioxyd mit vier Atomen Magnesium im Wasserstoffstrome und lässt nach etwa viertelstündigem Erhitzen im Wasserstoffstrome erkalten. Die erhaltene Masse wird in einem Gasentwickelungskolben mit Wasser überschüttet und unter Abkühlung tropfenweise Salzsäure zugefügt, bis letztere vorwaltet. Tritt keine Entwickelung von Wasserstoffgas mehr auf, so filtrirt man das rückständige schwarze Pulver ab, wäscht dasselbe zuerst mit Salzsäure, dann zur Entfernung der letzteren mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Aether aus. Das rückständige Titanoxydhydrid zersetzt sich beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung, ohne hierbei in Lösung zu gehen; von verdünnten Säuren wird dasselbe nur wenig angegriffen. Beim gelinden Erhitzen zerfällt die Verbindung,

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2221; **16**, 1216. — [2]) Ibid. **15**, 2599. — [3]) Ibid. **21**, 370. — [4]) Ibid. **23**, 266.

entsprechend der Gleichung: $Ti_3HO_4 = Ti_3O_4 + H$; beim raschen Erhitzen im Platintiegel bildet sich unter lebhaftem Verglimmen und Auftreten einer schwach leuchtenden Flamme TiO_2.

Die Titanate.

(584) Während, wie bereits erwähnt, die Darstellung der Hydroxyde des Titans Schwierigkeiten begegnet, sind dieselben in ihren Salzen erkennbar. Die Orthotitansäuresalze entsprechen dem Typus $Ti(OH)_4$, H_4TiO_4, und die Metatitansäuresalze dem Typus $TiO(OH)_2$, H_2TiO_3. Ferner existiren polytitansaure Salze, welche den polykieselsauren Salzen analog erscheinen und isomorph mit denselben sind. Die Polytitanate leiten sich von der Orthotitansäure $Ti(OH)_4$ nach der Formel $xTi(OH)_4 - yH_2O$ ab:

$$\underbrace{\begin{matrix}Ti—O—Ti\\(OH)_3\quad(OH)_3\end{matrix}}_{\text{Diorthotitanate,}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}Ti—O—Ti—O—Ti\\(OH)_3\quad(OH_2)\quad(OH)_3\end{matrix}}_{\text{Triorthotitanate.}}$$

Die Titanate entstehen durch Lösen der Titanhydroxyde in Metallhydroxyden oder durch Schmelzen von Titandioxyd mit Oxyden oder Carbonaten.

Kaliumtitanat, K_2TiO_3, entsteht beim Schmelzen des Dioxydes mit Kaliumcarbonat als gelbe, faserige Masse; kocht man Titansäure mit Kalilauge, so erhält man farblose, sehr leicht lösliche Prismen von $K_2TiO_3 + 4H_2O$. Wird salzsaure Titansäure mit Kaliumcarbonat gefällt, so bildet sich ein amorpher Niederschlag von Kaliumtrititanat, $K_2Ti_3O_7 + 2H_2O$, welcher durch Salzsäure in das Hextitanat, $K_2Ti_6O_{13} + 2H_2O$, übergeführt wird. Behandelt man das wasserfreie, geschmolzene, normale Salz mit viel Wasser, so entsteht ein Trititanat, $K_2Ti_3O_7 + 3H_2O$, als zartes, krystallinisches Pulver.

Calciumtitanat, $CaTiO_3$, kommt als Perowskit vor, welcher 1 bis 6 Proc. Eisenmonoxyd und Spuren von Manganoxyd und Magnesia enthält; er bildet diamantglänzende, gelbe und, je nach Dichtigkeit, braune oder eisenschwarze, rhombische Krystalle und findet sich im Ural, einzelnen Theilen der Alpen und in Arkansas. Künstlich erhält man Krystalle durch heftiges Glühen eines Gemisches von Titanoxyd, Kalk und Kaliumcarbonat (Ebelmen); dieselben sind gelblich, glänzend und haben das specifische Gewicht 4.

Calciumtitansilicat, $CaTiSiO_5$, findet sich als Titanit in glänzenden, gelben, grünen, braunen bis schwarzen, mehr oder weniger Eisen oder Mangan enthaltenden, monoklinen Krystallen von sehr verschiedenen Formen und dem specifischen Gewicht 3,4 bis 3,56 im Granit und den damit verwandten Felsarten, sowie im Chloritschiefer und manchmal im Basalt. Künstliche Krystalle erhält man durch Zu-

sammenschmelzen von Calciumchlorid mit Titanoxyd und Kieselerde, wobei zugleich Rutil, Anatas und Perowskit entstehen. Dieselbe Zusammensetzung wie der Titanit hat der Guarinit, welcher am Monte Somma vorkommt und gelbe, tetragonale Krystalle vom specifischen Gewicht 3,487 bildet.

Salze des Titans.

(585) Titandichlorid, $TiCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff auf das Sesquichlorid als schwarze, leichte Masse, die bei Rothgluth flüchtig ist, an der Luft begierig Wasser anzieht und beim Erhitzen wie Zunder verbrennt[1]). Man erhält es auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Tetrachlorid als schwarzes Pulver, welches sich in Wasser oder Alkohol mit brauner Farbe löst. Ammoniak fällt daraus Titanhydroxyd, $Ti(OH)_2$, als tiefschwarzes Pulver, das sich an der Luft zu Titansäure oxydirt (von der Pfordten).

Titansesquichlorid, Ti_2Cl_6, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Wasserstoff und dampfförmigem Titantetrachlorid (Ebelmen); es bildet glänzende, tiefviolette, hexagonale Blättchen und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen in das Dichlorid und Tetrachlorid. An feuchter Luft zersetzt es sich und löst sich in Wasser mit röthlich-violetter Farbe; Alkalien fällen daraus braunes Sesquihydroxyd, welches bald unter Wasserstoffentwickelung schwarz, blau und dann weiss wird.

Das Sesquichlorid entsteht auch, wenn man das Tetrachlorid im richtigen Verhältniss mit Silber auf 200° erhitzt:

$$2\,TiCl_4 + 2\,Ag = Ti_2Cl_6 + 2\,AgCl.$$

Erhitzt man das so erhaltene Gemisch stärker, so findet die umgekehrte Reaction statt, indem zuerst das Sesquichlorid in Tetrachlorid und Dichlorid zerfällt und das letztere das Chlorsilber zu Metall reducirt (Friedel und Guérin).

Löst man das Metall in Salzsäure und dampft die violette Lösung ein, so erhält man grüne Krystalle von $Ti_2Cl_6 + 8\,H_2O$, welche sich leicht oxydiren und sich daher in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit lösen, indem sich etwas sehr fein vertheilte Titansäure ausscheidet (Glatzel).

Titantetrachlorid, $TiCl_4$, stellt man durch Einwirkung von Chlor auf ein erhitztes Gemisch von Rutil und Kohle dar; es bildet sich auch leicht, wenn man Tetrachlormethan bei dunkler Rothgluth über fein gepulverten Rutil leitet[2]); es ist eine farblose Flüssigkeit,

---

[1]) Friedel u. Guérin, Ann. Chim. Phys. [5] 7, 24. — [2]) Demarçay, Compt. rend. **104**, 111.

welche bei 0° das specifische Gewicht 1,7604 hat und bei 136,4° siedet; der Dampf hat das specifische Gewicht 6,836. Es raucht an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung. Dem Zinntetrachlorid analog bildet es mit vielen anderen Chloriden krystallisirte Verbindungen; es verbindet sich auch begierig mit Ammoniak zu $TiCl_4(NH_3)_4$, welches ein gelbliches, sehr hygroskopisches Pulver ist, erhitzt man es, so erhält man ein gelblichweisses Sublimat von $TiCl_4 + 3NH_4Cl$, wobei Stickstofftitan zurückbleibt.

Titanoxychlorid, $Ti_2O_2Cl_2$, entsteht, neben Dichlorid, durch Ueberleiten eines Gemenges von Wasserstoff und Titanchloriddampf über das glühende Dioxyd, sowie, wenn man das Dioxyd mit Tetrachlormethan in zugeschmolzenen Röhren erhitzt (Demarçay). Es bildet röthlich-braune, durchscheinende Krystalle, welche beim Erhitzen an der Luft verbrennen unter Bildung von Dioxyd und Tetrachlorid (Friedel und Guérin).

Titantetrabromid, $TiBr_4$, erhält man auf analoge Weise wie das Chlorid, sowie auch, wenn man letzteres in einem Strome von Bromwasserstoff erhitzt[1]), als eine sehr schön krystallinische, dunkelgelbe Masse, welche das specifische Gewicht 2,6 hat, bei 39° schmilzt und bei 230° siedet. Es zieht rasch Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser ohne besonders starke Erhitzung.

Titantetrajodid, TiJ_4, bildet sich beim Erhitzen des Metalles mit Jod, oder wenn man Jodwasserstoff in das schwach erwärmte Chlorid leitet und dann allmälig auf dessen Siedepunkt erhitzt. Es ist eine rothe, metallglänzende Masse, welche bei 150° schmilzt und beim Erkalten in grossen Octaëdern erstarrt, die sich nach einigen Tagen in seidenglänzende Schuppen verwandeln. Es siedet wenig über 360° und bildet einen rothgelben Dampf, der das specifische Gewicht 1,8054 hat (Hautefeuille) und an der Luft mit glänzender Flamme verbrennt. An der Luft raucht die Verbindung und löst sich in Wasser unter Erwärmung.

(586) Titantetrafluorid, TiF_4. Wenn man Titanoxyd mit Flussspath und Schwefelsäure in einer Bleiretorte erhitzt, so destilliren einige gelbe Oeltropfen, welche von Wasser unter Abscheidung von Titansäure zersetzt werden (Unverdorben). Löst man das Oxyd in Flusssäure und dampft ein, so scheiden sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit Krystalle von gewässertem Titanfluorid aus (Berzelius).

Die Lösung des Oxydes in Flusssäure ist als eine Lösung mit Fluortitansäure, H_2TiF_6, zu betrachten; die Fluotitanate sind isomorph mit den entsprechenden Fluosilicaten oder Fluostannaten.

---

[1]) Thorpe, Journ. Soc. Chem. 47, 126.

Kaliumfluotitanat, $K_2TiF_6 + H_2O$. Dieses Salz, welches man zur Darstellung des Metalles benutzt, erhält man aus sehr fein gepulvertem Rutil, welchen man mit der dreifachen Menge Potasche zusammenschmilzt, worauf man die Schmelze in verdünnter Flusssäure löst; man erhitzt zum Sieden, filtrirt und reinigt das sich ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren. Es bildet der Borsäure ähnliche Schuppen oder monokline Krystalle, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Natriumfluotitanat, Na_2TiF_6, ist leichter löslich als das Kaliumsalz und krystallisirt nur schwierig; aus einer überschüssige Flusssäure enthaltenden Lösung scheiden sich kleine glänzende, rhombische Krystalle von $NaTi_2F_6 + NaHF_2$ ab.

Ammoniumfluotitanat, $(NH_4)_2TiF_6$, entsteht auf Zusatz von Ammoniak zu der freien Säure und krystallisirt wie die entsprechende Zinnverbindung in Rhomboëdern. Aus einer Lösung, welche überschüssiges Ammoniumfluorid enthält, krystallisirt das Salz $(NH_4)_2TiF_6 + NH_4F$ in tetragonalen Combinationen.

Strontiumfluotitanat, $SrTiF_6 + 2H_2O$, und Magnesiumfluotitanat, $MgTiF_6 + 6H_2O$, sind ebenfalls in Wasser löslich und krystallisiren gut; das erstere ist mit dem entsprechenden Fluosilicat und das letztere mit dem Fluostannat isomorph.

Titansesquisulfat, $Ti_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, erhält man durch Auflösen des Metalles in verdünnter Schwefelsäure; die violette Lösung zeigt beim Concentriren einen prächtig blauen Schimmer und liefert kleine Häufchen von Krystallen, welche blätterartig neben einander sitzen, sich klar in Wasser lösen und beim Kochen einen schwarzen Niederschlag geben, der an der Luft allmälig weiss wird (Glatzel).

Normales Titandisulfat, $Ti(SO_4)_2 + 3H_2O$, entsteht durch Oxydation des Sesquisulfates mit Salpetersäure und bleibt beim Eindampfen als durchsichtige, gelbliche, amorphe Masse zurück, welche sehr zerfliesslich ist. Lässt man seine Lösung, mit der berechneten Menge von Kaliumsulfat versetzt, über Schwefelsäure verdampfen, so erhält man Krystalle von $K_2SO_4 + Ti(SO_4)_2 + 3H_2O$.

Basisches Titansulfat, $(TiO)SO_4$, erhält man durch Auflösen von trockener Titansäure in kochender Schwefelsäure und Abdampfen als weisse, harte Masse, die selbst auf 400° erhitzt noch Wasser zurückhält. Von Wasser wird es zersetzt; in kalter Salzsäure löst es sich langsam und in warmer schneller zu einer klaren Flüssigkeit[1]).

Basisches Titanphosphat, $Ti(OH)PO_4 + H_2O$, wird durch Fällen von salzsaurer Titansäure mit einer Lösung von Ammoniumphosphat als gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher bei 110° ge-

[1]) Merz, Journ. prakt. Chem. 99, 157.

trocknet, obige Zusammensetzung hat. Glüht man ihn, so entstehen staudenförmige Gebilde, welche im Gasgebläse schwierig schmelzen und aus dem Pyrophosphat, $(TiO)_2P_2O_7$, bestehen (Merz).

Die löslichen Titansalze haben einen sauren und sehr herben Geschmack.

Titan und Schwefel.

(587) Titanmonosulfid, TiS, entsteht beim heftigen Erhitzen der höheren Sulfide im Wasserstoffstrome und bildet dunkelbraunrothe, wismuthglänzende Pseudomorphosen derselben oder ein schwarzes Pulver, welches von Salpetersäure oder Königswasser nur schwierig angegriffen wird.

Titansesquisulfid, Ti_2S_3, bildet sich beim Erhitzen des Disulfids in einer Atmosphäre von Stickstoff als metallisch glänzende, grauschwarze Masse, welche ein schwarzes Pulver giebt und sich leicht in Salpetersäure löst[1]).

Titandisulfid, TiS_2, erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von fein gepulvertem Rutil, Schwefel und Soda unter einer Kohlendecke im Graphittiegel, oder wenn man ein Gemisch von Titanchloriddampf und Schwefelwasserstoff durch eine auf dunkle Rothgluth erhitzte Porcellanröhre leitet. Es bildet gelbe, dem Musivgold ähnliche Blätter, welche luftbeständig sind und beim Erhitzen sich unter Feuererscheinung oxydiren. Von concentrirter Salzsäure wird es nicht angegriffen; aber von Salpetersäure wird es rasch oxydirt, und Kalilauge verwandelt es beim anhaltenden Kochen in Kaliumtitanat und Kaliumsulfid.

Titan und Stickstoff.

(588) Die Verwandtschaft des Stickstoffes zu Titan ist so gross, dass sich die beiden Elemente bei hoher Temperatur direct verbinden (Wöhler). Glüht man Titandioxyd in einem Strome von trockenem Ammoniak und lässt darin erkalten, so erhält man die Verbindung TiN_2 als dunkelblaues, kupferschillerndes, dem sublimirten Indigo ähnliches Pulver. Erhitzt man Titanchloridammoniak oder leitet ein Gemisch der Dämpfe von Salmiak und Titanchlorid durch ein rothglühendes Rohr, so erhält man kupferrothe, völlig metallglänzende Blätter, welche Rose und Liebig für metallisches Titan hielten, von Wöhler aber als die Verbindung Ti_3N_4 erkannt wurden; dieselbe giebt ein dunkelblaues Pulver, welches beim Glühen an der Luft stahlblau anläuft und dann zu Titandioxyd verglimmt, wobei die Blättchen mit Geräusch zerspringen. Von concentrirter Salpetersäure

[1]) v. der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 234, 257.

wird es schwer, von Königswasser leicht oxydirt. Glüht man es oder die vorhergehende Verbindung im Wasserstoffstrome, so entsteht, neben Ammoniak, die bronzefarbene oder fast goldgelbe Verbindung Ti_3N_6, welche bei Luftabschluss selbst beim Schmelzpunkte des Kupfers nicht zersetzt wird und sich, in Stickstoff erhitzt, wieder damit verbindet.

Tessié du Motay[1]) hat vorgeschlagen, dieses Verhalten zu benutzen, um Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft darzustellen, indem man abwechselnd dieses Gas und Wasserstoff über erhitztes Stickstofftitan leitet.

Alle Stickstoffverbindungen des Titans werden durch schmelzendes Aetzkali unter Ammoniakentwickelung zersetzt, und bei Rothgluth reduciren sie die Oxyde des Bleies und Kupfers unter Feuererscheinung. Nach den neueren Untersuchungen von Friedel und Guérin[2]) soll Titan nur die Verbindungen Ti_3N_2, Ti_3N_4, Ti_2N_2 bilden.

Titan und Kohlenstoff.

(589) Wenn titanhaltige Eisenerze in Hochöfen verschmolzen werden, so bilden sich in der Schlacke sowohl als in dem Eisen, das sich in den Vertiefungen des Sohlsteines sammelt, kupferfarbene Würfel, welche Wollaston 1822 untersuchte und für metallisches Titan ansah; Wöhler[3]) aber fand 1849, dass sie Cyan und Stickstoff enthalten und die Formel $Ti(CN)_2 + 3\,Ti_3N_2$ haben. Künstlich erhielt er sie durch heftiges Erhitzen von entwässertem Blutlaugensalz mit Titandioxyd, und sie bilden sich auch, wie er und Deville[4]) zeigten, wenn man Stickstoff über ein auf die Schmelztemperatur von Platin erhitztes Gemisch von Titanoxyd und Kohle leitet.

Die Krystalle sind stark glänzend, gelblich-kupferroth, bilden gewöhnlich Würfel, seltener Octaëder, vom specifischen Gewicht 5,28; sie werden von siedender Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, lösen sich aber in einem Gemische von Flusssäure und Salpetersäure. Beim Glühen im Wasserdampfe werden sie nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Ti(CN)_2 + 3\,Ti_3N_2 + 20\,H_2O = 2\,HCN + 10\,TiO_2 + 6\,NH_3 + 10\,H_2.$$

Erkennung und Bestimmung des Titans.

(590) Titan unterscheidet sich vom Zinn dadurch, dass seine Verbindungen auf Kohle vor dem Löthrohre nicht reducirt werden. Erhitzt man eine Titanverbindung mit Phosphorsalz, so erhält man in der Oxydationsflamme eine farblose Perle, in der Reductionsflamme

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 742. — [2]) loc. cit. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 34; **74**, 212. — [4]) Ibid. **103**, 230.

eine gelbliche, die beim Erkalten violett wird; Zusatz von etwas Zink macht diese Reaction empfindlicher; ist Eisen zugleich gegenwärtig, so erhält man eine blutrothe Färbung. Die salzsaure Lösung einer Titanverbindung wird durch Zink violett oder blau gefärbt; wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, entsteht schliesslich ein dunkelvioletter Niederschlag, der an der Luft rasch weiss wird.

Dass das Verhalten des Titans gegen Wasserstoffsuperoxyd zur Erkennung desselben dient, wurde bereits beim Titantrioxyd (S. 820) erwähnt. Dieses Verhalten kann auch zur Erkennung der Titansäure in der Kieselsäure (aus Silicaten abgeschieden) dienen, welche bei Anwesenheit derselben gelb gefärbt wird.

Titanverbindungen färben die Gasflamme nicht. Das Funkenspectrum zeigt eine ganz ausserordentliche Anzahl heller Linien, hauptsächlich im Grün und Blau.

Titan bestimmt man quantitativ, indem man die saure Lösung mit Ammoniak fällt und das ausgewaschene Hydroxyd durch Glühen in das Oxyd überführt.

Das Atomgewicht des Titans wurde zuerst von Rose[1]) 1829 bestimmt, indem er das Chlorid analysirte und fand, dass 100 Theile desselben 301,7 Theile Silberchlorid geben, woraus sich das Atomgewicht zu 48,15 berechnet; Pierre[2]) dagegen fand 1847 die Zahl 50,23 und Demoly[3]) 56,3. Von diesen verschiedenen Werthen schien Rose's Zahl wohl die richtige, oder wenigstens die der Wahrheit am nächsten kommende; denn Titan steht in demselben Verhältnisse zu Silicium, wie Vanadin zu Phosphor und Chrom zu Schwefel; nun finden wir aber, dass in solchen Fällen der Unterschied zwischen den Atomgewichten analoger Elemente nahezu derselbe ist und deshalb der kleinere Werth am wahrscheinlichsten erscheint:

Si	28,3,	P	30,96,	S	31,98,
Ti	48,	V	51,2,	Cr	52,4.

Thorpe hat dieses bestätigt, indem er eine Reihe von Versuchen anstellte, um das Atomgewicht durch Analysen des Tetrachlorides, Tetrabromides und Dioxydes festzustellen, und so den Werth 48,01 erhielt[4]).

Zirkonium.

Zr = 90,4.

(591) Klaproth entdeckte 1789 im Zirkon eine neue Erde, welche er daher Zirkonerde nannte. Er fand dieselbe auch 1795 in dem Hyacinth von Ceylon und bewies dadurch, dass, wie schon

[1]) Pogg. Ann. **15**, 145. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 210. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **34**, 177; ibid. **36**, 177. — [4]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 498.

Werner vermuthet hatte, beide Mineralien identisch sind; sie haben die Formel $ZrSiO_4$ und sind durch Eisenoxyd mehr oder weniger gefärbt. Zirkonium findet sich ausserdem in nur einigen anderen seltenen Mineralien.

Das Metall erhielt zuerst Berzelius durch Erhitzen von Kaliumfluozirkonat mit Kalium als eisengraues Pulver, welches auch nach Troost erhalten wird, wenn man den Dampf von Zirkonchlorid über glühendes Natrium leitet. Im nicht geglühten Zustande ist es ein so feines Pulver, dass es durch das Filter geht; es ist amorph und lässt sich unter dem Polirstahle zu graphitartigen Blättchen zusammenpressen. Krystallisirtes Zirkonium gewann Troost[1]) durch heftiges Erhitzen des obigen Salzes mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte Aluminium in einem Graphittiegel; die Temperatur muss die des geschmolzenen Eisens sein, indem sonst das Metall stark aluminiumhaltig wird. Aus der geschmolzenen Masse zieht man das überschüssige Aluminium mit Salzsäure aus und erhält so Krystallblätter von Zirkonium, das wie Antimon aussieht, spröde ist und das specifische Gewicht 4,15 hat. Eine mit dem krystallisirten Metall angestellte Analyse ergab folgende Resultate[2]):

Zirkonium	98,34
Aluminium	1,03
Silicium	0,17
	99,54.

Das amorphe Metall entzündet sich beim gelinden Erhitzen und verbrennt mit glänzendem Lichte; das krystallisirte entzündet sich nur im Knallgasgebläse und in Chlor bei Rothgluth; die gewöhnlichen Säuren greifen es selbst beim Erhitzen wenig an; aber es löst sich leicht in Flusssäure und wird von Königswasser rasch angegriffen.

Zirkonium und Sauerstoff.

(592) Zirkoniumoxyd oder Zirkonerde, ZrO_2, stellt man aus Zirkon oder Hyacinth dar, indem man sie glüht und mit Wasser ablöscht; das gröblich gepulverte Mineral wird dann mit drei bis vier Theilen saurem Kaliumfluorid gemischt und in einem Platingefässe gelinde erhitzt, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist und das Schäumen aufhört. Der Platintiegel wird in einen hessischen Tiegel gesteckt und beide bedeckt in einem gut ziehenden Windofen während zwei Stunden heftig geglüht. Die so erhaltene porcellanartige Masse wird gepulvert, mit flusssäurehaltigem Wasser ausgekocht und von dem unlöslichen Kaliumfluosilicat abfiltrirt. Beim Erkalten erhält man Kry-

[1]) Bull. Soc. Chim. 1, 213. — [2]) Franz, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 58.

stalle von Kaliumfluozirkonat, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Man erhitzt dann das reine Salz mit Schwefelsäure, bis alle Flusssäure verjagt ist, vermischt mit Wasser und fällt mit Ammoniak in der Kälte. Da der gallertartige Niederschlag sich nur schwierig auswaschen lässt, so löst man ihn in Salzsäure, verdünnt mit viel Wasser und fällt wieder mit Ammoniak[1]). Will man die Anwendung von Flusssäure umgehen, so nimmt man möglichst eisenfreien Zirkon, behandelt ihn wie oben, pulvert aufs Feinste und schlämmt. Das feine Pulver wird dann mit saurem Kaliumsulfat zusammengeschmolzen und die Schmelze wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei man einen Rückstand von basischem Sulfat, Zr_3SO_9, erhält, welches mit Aetznatron in einer Silberschale geschmolzen wird. Man laugt dann mit Wasser aus, wäscht die rückständige, natronhaltige Zirkonerde mit kaltem Wasser, löst sie in heisser, concentrirter Schwefelsäure, verdünnt, filtrirt und fällt mit Ammoniak (Franz). Der Niederschlag besteht aus Zirkoniumhydroxyd, $Zr(OH)_4$, welches beim Erwärmen leicht Wasser abgiebt; es ist etwas in Wasser löslich und färbt gelbes Curcumapapier braun. In der Kälte gefällt und gewaschen, ist es leicht in Säuren löslich; fällt man es aber aus heisser Lösung oder wäscht mit kochendem Wasser, so löst es sich nur in concentrirten Säuren. Erhitzt man bis zur anfangenden Rothgluth, so geht es unter lebhaftem Erglühen in Zirkonerde über, welche das specifische Gewicht 5,85 hat und selbst in Flusssäure schwierig löslich ist, sich aber beim Erwärmen in einem Gemische von zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theile Wasser löst. Schmilzt man sie mit Borax in einem Töpferofen und kocht die Schmelze mit Salzsäure aus, so erhält man quadratische Prismen von der Form des Zinnsteines und Rutils, welche das specifische Gewicht 5,71 haben[2]), während man, wenn man Zirkon mit Soda glüht, sie in glänzenden, hexagonalen Blättchen vom specifischen Gewicht 4,9 erhält. Zirkonerde ist demnach dimorph wie Zinnoxyd[3]).

Erhitzt man Zirkonerde im Knallgasgebläse, so giebt sie ein viel glänzenderes Licht aus als Kalk, weshalb man sie statt des letzteren anwendet.

Wie die Oxyde der anderen Metalle dieser Gruppe bildet die Zirkonerde Salze mit Säuren und Basen.

Zirkoniumperoxyd, ZrO_3, wird als weisser Niederschlag auf Zusatz von Wasserstoffdioxyd zu einer Lösung von Zirkoniumsulfat erhalten, über Phosphorpentoxyd getrocknet hat er die Formel $ZrO_3 + 3H_2O$. Man benutzt diese Reaction zur Trennung des Zirkoniums von Aluminium, Eisen, Titan und anderen Metallen, da das Peroxyd

---

[1]) Homberger, Liebig's Ann. **181**, 232. — [2]) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 612. — [3]) Lévy und Bourgeois, Compt. rend. **94**, 812 u. 1365.

sich auch in saurer Lösung bildet. Unter gewissen Bedingungen, die noch nicht festgestellt sind, bildet sich, wenn man wie oben verfährt, das wasserhaltige Oxyd, Zr_2O_5 [1]).

Zirkon und Wasserstoff.

(593) Cl. Winkler[2]) machte die Beobachtung, dass bei der Reduction der Zirkonerde durch Magnesium im Wasserstoffstrome Wasserstoff absorbirt wird. Der Rückstand bildet ein Gemenge von ZrH_2 mit Zirkonerde. Derselbe löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff, welcher sich durch eigenthümlichen Geruch auszeichnet.

Zirkonate.

(594) Natriumzirkonat, Na_2ZrO_3, erhält man durch Schmelzen des Oxydes mit Soda als krystallinische Masse, welche durch Wasser unter Abscheidung von Zirkonerde zersetzt wird. Erhitzt man mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat auf Weissgluth, so bildet sich, wie die Menge des entweichenden Kohlendioxydes anzeigt, das Salz Na_4ZrO_4, welches von Wasser zersetzt wird unter Bildung von $Na_2Zr_3O_{17} + 12H_2O$, das in hexagonalen Täfelchen krystallisirt.

Die Zirkonate des Calciums und Magnesiums sind krystallinisch und unlöslich in Wasser.

Salze des Zirkoniums.

(595) Zirkoniumchlorid, $ZrCl_4$, erhält man durch Glühen eines Gemisches von Zirkonerde und Kohle in einem Chlorstrome als weisses Sublimat, dessen Dampf das specifische Gewicht 8,15 hat[3]). Es löst sich unter Erwärmung in Wasser; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich das basische Salz $ZrOCl_2 + 8H_2O$ in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Löst man das Hydroxyd in Salzsäure, so erhält man beim Eindampfen farblose, seidenglänzende Nadeln, welche einen zusammenziehenden Geschmack haben und bei 50° unter Abgabe von Wasser und der Salzsäure sich in das obige basische Salz verwandeln, das bei höherer Temperatur in das noch basischere Salz $2ZrOCl_2 + ZrO_2$ übergeht.

Erhitzt man das wasserfreie Chlorid in Sauerstoff, so erhält man das Oxychlorid, $Zr_4O_2Cl_6$, welches ein weisser, fester und flüchtiger Körper ist[4]).

---

[1]) Cleve, Bull. Soc. Chim. **43**, 35; Bailey, Privatmittheilung und Ann. Chem. Pharm. **232**, 352; Journ. Chem. Soc. **49**, 481. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 888. — [3]) Deville und Troost, Compt. rend. **45**, 821. — [4]) Ibid. **73**, 563.

Zirkoniumbromid, $ZrBr_4$, wird ähnlich wie das Chlorid erhalten und ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich leicht beim Erhitzen mit der Gasflamme verflüchtigt. Feuchte Luft oder Wasser verwandeln es in Zirkoniumoxybromid, $ZrOBr_2$, das aus Wasser in Nadeln mit acht Molekeln Wasser krystallisirt [1]).

Zirkoniumfluorid, ZrF_4, erhält man durch Erhitzen von Zirkon mit saurem Ammoniumfluorid; die zurückbleibende Masse ist leicht in flusssäurehaltigem Wasser löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, triklinen Tafeln von der Formel $ZrF_4 + 3H_2O$. Zirkonfluorid bildet mit anderen Fluoriden eine Reihe von Doppelsalzen, welche isomorph sind mit den entsprechenden Fluosilicaten, Fluostannaten oder Fluotitanaten.

Kaliumfluozirkonat, K_2ZrF_6, erhält man durch Glühen von Zirkon mit saurem Kaliumfluorid oder, wenn man eine Lösung von Kaliumfluorid in eine überschüssige Lösung von Zirkoniumfluorid giesst; es krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, rhombischen, zugespitzten Prismen und löst sich bei 2^0 in 128 Theilen, bei 15^0 in 71 Theilen und bei 100^0 in 4 Theilen Wasser. Dieses Salz wird zur Darstellung des Metalles benutzt. Löst man Zirkonhydroxyd in möglichst wenig Flusssäure und giesst die Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von neutralem Kaliumfluorid, so fällt das Salz $K_2ZrF_6 + KF$ aus, welches aus kochendem Wasser in schönen Nadeln krystallisirt.

Mischt man Natriumfluorid und Zirkoniumfluorid in irgend welchem Verhältnisse, so bildet sich immer das Salz $Na_2ZrF_6 + 4NaF$, das kleine, monokline Krystalle bildet, die sich bei 18^0 in 258 Theilen und bei 100^0 in ungefähr 60 Theilen Wasser lösen.

Die Ammoniumsalze entsprechen denen des Kaliums; die anderen Doppelfluoride krystallisiren fast alle leicht und sind meistens löslich.

Zirkoniumsulfat, $Zr(SO_4)_2$, erhält man durch Auflösen des Oxydes oder Hydroxydes in Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen bis beinahe zur Rothgluth, als weisse Masse, welche sich langsam, aber vollständig in kaltem und rasch in heissem Wasser löst. Aus einer Lösung, welche freie Säure enthält, scheidet es sich in Krystallen ab, welche vier Molekeln Wasser enthalten und beim Erhitzen wie Alaun aufschwellen. Auf Rothgluth erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Zurücklassung von reiner Zirkonerde. Sättigt man seine Lösung mit Zirkoniumhydroxyd, so entsteht das basische Sulfat $Zr(SO_4)_2 + ZrO_2$, das beim Eindampfen als wasserhaltige Masse erhalten wird, die beim Erhitzen aufschwillt und erst bei Weissgluth alle Säure abgiebt. Fällt man das normale Salz mit Weingeist oder behandelt man Zirkon wie oben angegeben, so erhält man das in Wasser unlösliche Salz $Zr(SO_4) + ZrO_2$, welches sich aber in Säuren löst. Wenn man eine kochende

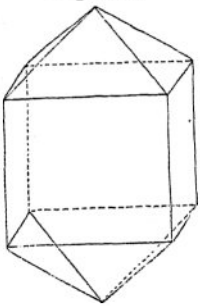
[1]) Weilburg, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1394.

Lösung eines Zirkoniumsalzes mit Kaliumsulfat sättigt, so entsteht ein Niederschlag von $Zr(SO_4)_2 + 5\,ZrO_2$, welcher aber stets kaliumhaltig ist. Natriumsulfat erzeugt keine Fällung.

Zirkoniumnitrat, $Zr(NO_3)_4$, erhält man als gelbe, gummiartige Masse, wenn man die Lösung des Hydroxydes in Salpetersäure bei gelinder Wärme eindampft; es verliert leicht Säure und geht in basische Salze über.

(596) Silicate des Zirkoniums. Von diesen ist Zirkon, $ZrSiO_4$, das wichtigste; derselbe krystallisirt in tetragonalen Prismen und Pyramiden (Fig. 259), ist diamantglänzend, im reinen Zustande farblos, gewöhnlich aber durch Eisenoxyd gelb, orange oder braunroth gefärbt und wird dann Hyazinth genannt. Der farblose, sowie der rauchgrau gefärbte heisst auch Jargon. Derselbe zeigt ein sehr eigenthümliches Absorptionsspectrum, woraus Sorby schloss, dass ein eigenthümliches Element, welches er Jargonium nannte, darin enthalten sei. Später fand er jedoch, dass dasselbe durch die Gegenwart von Uranoxyd bedingt ist, und dass künstlich dargestellte Verbindungen von Uranoxyd und Zirkonerde dasselbe Spectrum geben, aber keiner dieser Bestandtheile für sich[1]). Zirkon kommt in den älteren krystallinischen Gesteinen und Schiefern, sowie in dem daraus durch Verwitterung entstandenen Sand und Kies, wie in Ceylon und auch an verschiedenen anderen Orten, gewöhnlich zusammen mit Gold vor. Der Härte und des schönen Aussehens wegen werden die verschiedenen Arten als Edelsteine benutzt.

Fig. 259.



Zirkonium und Schwefel.

(597) Erhitzt man das Metall mit Schwefel in Wasserstoff, so vereinigen sie sich unter schwachem Erglühen zu einem zimmtbraunen Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt und von den meisten verdünnten Säuren nicht angegriffen wird; in Königswasser löst es sich langsam und von Flusssäure wird es leicht zersetzt. Schmilzt man es mit Kali, so bilden sich Zirkoniumoxyd und Kaliumsulfid.

Erkennung und Bestimmung des Zirkoniums.

(598) Die Reactionen der Zirkoniumsalze sind denen der Cerit- und Gadolinitmetalle sehr ähnlich; besonders charakteristisch für Zir-

[1]) Chem. News 21, 73.

konium ist das in Wasser und Salzsäure unlösliche Sulfat, welches eine heisse Lösung von Kaliumsulfat in der concentrirten Lösung eines seiner Salze erzeugt. Kocht man eine Lösung, welche die Metalle der Cergruppe und Eisen enthält, mit Natriumthiosulfat, so wird das Zirkonium als thioschwefelsaures Salz gefällt, welches nach dem Auswaschen und Glühen reine Zirkonerde zurücklässt. Wenn Titan oder Thorium gegenwärtig sind, so fallen sie ebenfalls als Thiosulfate aus. Um sie von einander zu trennen, muss man das Gemisch der Oxyde in salzsaurer Lösung erhalten, aus welcher Ammoniumoxalat die Thonerde fällt. Zu dem Filtrate setzt man dann Ammoniumcarbonat, welches Titanoxyd niederschlägt, während die Zirkonerde in Lösung bleibt (Hermann). Seine Trennung von anderen Metallen mittelst des Peroxydes wurde schon oben erwähnt.

Die Zirkonverbindungen geben ein Funkenspectrum, welches folgende charakteristische Linien enthält (Thalén):

6127 im Roth,
4815, 4771, 4738, 4709, 4686 im Blau.

Das Atomgewicht des Zirkoniums ist nicht ganz sicher festgestellt, die Analyse des Sulfates führte Berzelius [1]) zu der Zahl 89,2, und aus der Analyse des Chlorides kam Hermann [2]) zu dem Werthe 88,8. Marignac und Deville [3]) dagegen ziehen aus ihren Versuchen den Schluss, dass diese Zahlen zu niedrig sind und das Atomgewicht wahrscheinlich nahe bei 90 liegt. Diese Zahl ist in letzterer Zeit durch Bailey [4]) bestätigt worden. Derselbe zersetzte reines Sulfat durch Glühen und wog die resultirende Zirkonerde. Als Maximum erhielt Bailey die Zahl 90,559 und als Minimum 90,237, im Mittel 90,401.

Thorium.

Th = 231,9.

(599) Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine neue Erde entdeckt zu haben, welche er Thorerde nannte; dieselbe stellte sich jedoch bei weiterer Untersuchung als basisches Yttriumphosphat heraus; dagegen fand er 1828 in dem jetzt Thorit benannten Mineral von Lövön in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde bezeichnete, da sie mehrere Eigenschaften des früher so benannten Körpers besitzt [5]). Ausser im Thorit ist Thorium von Wöhler im Pyrochlor, von Karsten im Monazit, von Bergemann und Anderen im Orangit, einer Abart des Thorits, und von Mosander und Chydenius im Euxenit von Arendal ge-

[1]) Pogg. Ann. 4, 124 und 8, 186. — [2]) Journ. prakt. Chem. 31, 77. — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] 60, 263. — [4]) Chem. News 60, 6. — [5]) Pogg. Ann. 16, 385.

funden worden. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger dieser Mineralien:

Thorit von Lövön.		Orangit von Langesundfiord.	
SiO_2	19,31	SiO_2	17,76
ThO_2	58,91	ThO_2	73,80
UO_3	1,64	PbO	1,18
Fe_2O_3	3,46	CaO	1,08
Mn_2O_3	2,43	H_2O	6,45
CuO	2,62		100,27.
MgO	0,36		
K_2O	0,15	Monazit vom Ilmengebirge.	
Na_2O	0,11	P_2O_5	28,50
PbO	0,82	ThO_2	17,95
SnO_2	0,01	SnO_2	2,10
Al_2O_3	0,06	CeO_3	26,00
H_2O	9,66	La_2O_3	23,40
	90,54.	MnO	1,86
		CaO	1,68
			101,49.

Es kommt auch in anderen Mineralien vor, welche die Metalle der Cergruppe enthalten, wie Gadolinit und Orthit; Bahr glaubte zuerst darin ein neues Metall gefunden zu haben, das er Wasium nannte, überzeugte sich aber dann, dass es identisch mit Thorium ist[1]).

Thorium erhält man durch Erhitzen von Kaliumthoriumchlorid mit Kalium oder Natrium in mikroskopischen, anscheinend hexagonalen Blättchen, welche aber wahrscheinlich aus Würfeloctaëdern bestehen, die Farbe des Nickels haben und einen silberweissen Strich geben. Sein specifisches Gewicht ist 11,0 und seine specifische Wärme 0,0275. An der Luft verbrennt es beim Erhitzen mit grossem Glanze, und mit den Elementen der Chlorgruppe verbindet es sich unter Feuererscheinung. Von Wasser wird es auch beim Kochen nicht angegriffen, Salpetersäure wirkt kaum darauf ein. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, rasch in concentrirter und in Königswasser, während Alkalien ohne Einwirkung sind[2]).

(600) Thoriumoxyd oder Thorerde, ThO_2, erhält man aus Thorit oder Orangit, den man fein gepulvert mit Salzäure erhitzt, eindampft, den trockenen Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und mit heissem Wasser auszieht. Die Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit von den gefällten Sulfiden abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in möglichst

[1]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 227. — [2]) Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 2519, 2537; **16**, 153.

wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung dann mit einer heissen Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Das sich ausscheidende Kaliumthoriumsulfat wird in heissem Wasser gelöst; Ammoniak fällt daraus gallertartiges Hydroxyd, das, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $Th(OH)_4$ hat, und beim Glühen in das Dioxyd übergeht, welches das specifische Gewicht 10,2 hat. Durch Schmelzen mit Borax im Porcellanofen erhält man es in tetragonalen, dem Zinnstein und Rutil ähnlichen Krystallen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure nur nach andauerndem Kochen lösen.

Metathoriumoxyd erhält man durch Glühen des Oxalates; das eigenthümliche Verhalten, welches dasselbe gegen flüchtige Säuren zeigt, war die Veranlassung, dass Bahr es erst für das Oxyd eines neuen Metalles, das er Wasium nannte, ansah. Behandelt man es nämlich mit Salzsäure oder Salpetersäure, so scheint keine Einwirkung stattzufinden; dampft man aber die Säure auf dem Wasserbade ab, so bleibt ein bräunlicher, halbdurchsichtiger Rückstand, der sich in Wasser zu einer durchscheinenden, opalisirenden, im reflectirten Lichte milchweiss erscheinenden Flüssigkeit löst und daraus durch wenig Salpetersäure oder Salzsäure wieder gefällt wird.

Fällt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Th_4O_7(OH)_2$ hat und in verdünnten Säuren unlöslich ist [1]).

(601) Die Salze des Thoriums sind farblos; die löslichen haben einen stark zusammenziehenden Geschmack.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$, entsteht beim Erhitzen des Oxydes mit Kohle im Chlorstrome, und ist eine nicht sehr flüchtige, weisse Masse, die in rechteckigen Tafeln sublimirt und einen Dampf giebt, welcher bei 1057° das specifische Gewicht 12,42 hat, das bei höherer Temperatur sich erniedrigt, indem Zersetzung eintritt [2]). Es zerfliesst an der Luft; eine Lösung erhält man auch durch Auflösen des Hydroxydes in Salzsäure; die sehr concentrirte Lösung erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche beim Erhitzen Salzsäure abgiebt. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche Doppelsalze, wie $KCl, 2\,ThCl_4 + 18\,H_2O$.

Thoriumfluorid, ThF_4, erhält man durch Auflösen des Hydroxydes in Flusssäure und Abdampfen als ein weisses, schweres, unlösliches Pulver. Fällt man die Lösung eines Thoriumsalzes mit einem löslichen Fluorid, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag von $ThF_4 + 4\,H_2O$.

Kaliumfluothorat, $K_2ThF_6 + 4\,H_2O$, wird durch Kochen des Hydroxydes mit Kaliumfluorid und Flusssäure als feines, schweres

[1]) Cleve, Bull. Soc. Chim. N. S. **21**, 115. — [2]) Krüss und Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1665.

Pulver erhalten. Fällt man eine Lösung des Chlorides mit saurem Kaliumfluorid, so erhält man einen Niederschlag von $K_2ThF_6 + ThF_4 + H_2O$.

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$, entsteht beim Auflösen des Oxydes in heisser, concentrirter Schwefelsäure und wird am einfachsten erhalten, wenn man Thorit oder Orangit mit Schwefelsäure zu einem Brei anreibt, den man auf 500° erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure vertrieben ist. Man behandelt dann mit kaltem Wasser und kocht, wodurch ein krystallinischer Niederschlag entsteht, den man durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser und Fällen durch Kochen reinigen kann. Lässt man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man durchsichtige, monokline Krystalle von $Th(SO_4)_2 + 8H_2O$. Thoriumsulfat bildet Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalimetalle.

$Th(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche leicht in Wasser, aber nicht in einer Lösung von Kaliumsulfat löslich sind.

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4 + 12H_2O$, ist sehr reichlich in Wasser löslich und krystallisirt in grossen Tafeln. Das Phosphat ist ein in Wasser und Phosphorsäure unlöslicher Niederschlag.

Thoriummetaphosphat, $Th(PO_3)_4$, erhält man durch Schmelzen des Chlorides mit Metaphosphorsäure in rhombischen Tafeln.

Thoriumsulfid, ThS_2. Das Metall verbrennt im Schwefeldampf mit grossem Glanze zu einem gelben Pulver, das beim Zerdrücken Metallglanz annimmt (Berzelius). Erhitzt man das Oxyd in einem Gemisch von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf, so erhält man das Sulfid als schwarze Masse, welche beim Zerreiben metallglänzend wird. Es ist unlöslich in Salzsäure, wird von Salpetersäure nur schwierig angegriffen, löst sich aber leicht in Königswasser (Chydenius).

Erkennung und Bestimmung des Thoriums.

(602) Die Verbindungen dieses Metalles geben keine charakteristischen Löthrohr- und Flammenreactionen. Die Alkalien, sowie Ammoniumsulfid fällen aus den Lösungen das im Ueberschuss unlösliche Hydroxyd und die Carbonate der Alkalien erzeugen einen Niederschlag von basischem Carbonat, der sich in dem überschüssigen Fällungsmittel löst; in dieser Lösung erzeugt Ammoniak keine Fällung, wie in der entsprechenden Zirkoniumlösung. Ferner charakteristisch für das Thorium ist sein Verhalten zu Kaliumsulfat, und dass es aus seinen Lösungen durch Kaliumthiosulfat als Thiosulfat gefällt wird, wodurch es sich von den Metallen der Cergruppe trennen lässt. Um es von Titan

zu scheiden, setzt man Ammoniumoxalat zur Lösung, welches nur Thorium fällt.

Quantitativ bestimmt man es als Oxyd, das man durch Glühen des gefällten Hydroxydes erhält.

Das Atomgewicht des Thoriums ist früher von verschiedenen Chemikern, aber ohne übereinstimmende Resultate, ermittelt worden. Nach Berzelius[1]) ist es 236,7; Delafontaine[2]) fand als Mittel von einer Reihe gut stimmender Analysen des Sulfates die Zahl 230,9, dieselbe Methode ergab Cleve[3]) den Werth 233,2 und bei der Analyse des Oxalates erhielt er die Zahl 233,4. Krüss und Nilson dagegen, welche ebenfalls das sehr sorgfältig gereinigte Sulfat analysirten, fanden als Mittel gut stimmender Versuche die Zahl 231,87.

B o r.

B = 11.

(603) Das Bor bildet wie der Kohlenstoff mehrere Modificationen, welche in ihren Eigenschaften zwischen den Metallen und Metalloiden stehen. Im freien Zustande ähnelt dasselbe dem Kohlenstoff und Silicium, obwohl es sich andererseits den Metallen, und zwar dem Beryllium, Aluminium und Scandium nähert. Da das Atomgewicht des Berylliums 9, das des Kohlenstoffes 12 (rund) ist, so steht das Bor zwischen diesen beiden Elementen. Das dem Beryllium nächst stehende Lithium mit dem Atomgewichte 7 bildet Verbindungen entsprechend der Formel LiX[4]), Beryllium BeX_2, Bor BX_3 und Kohlenstoff CX_4. Lithium und Beryllium besitzen ausgesprochene metallische Eigenschaften. Während das Lithiumhydroxyd eine starke Base ist, besitzt das Berylliumhydroxyd nur schwach basische Eigenschaften. Da das Bor dem Beryllium folgt, so ist vorauszusetzen, dass dessen Oxyd eine noch schwächere Base bilden muss und mehr saure Eigenschaften hervortreten. Es vereinigt dasselbe thatsächlich beide Eigenschaften und tritt die eine oder die andere hervor, je nach der Natur des Elementes, welches mit dem Oxyd in Verbindung tritt.

Das Bor kommt nicht im freien Zustande in der Natur vor, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Borsäure, $B(OH)_3$, und in deren Salzen, von welchen Tinkal oder Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, Borocalcit, $CaB_3O_7 + 4H_2O$, und Boracit, $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$, die wichtigsten sind.

Der Name Borax findet sich schon bei Geber und anderen Alchemisten, aber es ist ungewiss, ob dieselben immer dasselbe darunter verstanden, was wir jetzt damit meinen. Die Natur dieses Salzes

---

[1]) Pogg. Ann. 16, 385. — [2]) N. Arch. ph. nat. 18, 343. — [3]) Bull. soc. chim. N. S. 21, 116. — [4]) X = einwerthiges Element.

wurde lange nicht verstanden; Homberg schied 1702 daraus die Borsäure ab und nannte sie Sedativsalz [1]); aber Baron zeigte zuerst in zwei Abhandlungen, welche er der Pariser Akademie 1747 und 1748 vorlegte, dass der Borax eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron ist. Nachdem das antiphlogistische System den Sieg errungen hatte, wurde dem Sedativsalze der Name Borsäure beigelegt und angenommen, dass sie ein noch unbekanntes Element enthalte, welches dann 1808 von Gay-Lussac und Thénard [2]) und fast zur gleichen Zeit von Davy [3]) isolirt wurde.

Das Bor tritt in zwei allotropen Zuständen auf.

(604) Amorphes Bor. Diese Modification erhielt Gay-Lussac, als er das durch Erhitzen der Borsäure erhaltene Bortrioxyd, B_2O_3, mit Kalium in einer Eisenröhre erhitzte. Man erhält es auch, wenn man zehn Theile gröblich gestossenes Bortrioxyd mit sechs Theilen Natrium mischt, das Gemenge in einen zum Glühen erhitzten gusseisernen Tiegel schüttet und es mit vier bis fünf Theilen geglühtem Kochsalz bedeckt. Sobald die Reaction vorüber ist, rührt man die Masse mit einem Eisenstabe um und giesst sie noch glühend in salzsäurehaltiges Wasser, wäscht erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und trocknet auf einer porösen Platte bei gewöhnlicher Temperatur.

Das auf diese Weise erhaltene Bor ist nicht rein; ein ähnliches Product erhält man, wenn Bortrioxyd oder Borax mit Magnesiumpulver erhitzt wird. In diesem Falle bildet sich wahrscheinlich ein Magnesiumborid von der Zusammensetzung Mg_2B_5, welches durch Säuren zerlegt wird. Der Glührückstand enthält indess stets noch Magnesium, durchschnittlich 4 Proc. und etwa 1 Proc. Wasserstoff, welches letztere auch in dem durch Natrium reducirten Bor, wahrscheinlich in Form eines festen Hydrides, vorhanden ist [4]). Um reines Bor zu erhalten, erhitzt man 70 g Magnesiumpulver mit 210 g Bortrioxyd. Der Glührückstand, welcher aus einem Gemenge von Magnesiumborid, Magnesiumborat und reducirtem Bor besteht, wird mit verdünnter Säure behandelt, welche das Borat und den grössten Theil des Magnesiumborids in Lösung bringt. Zur Entfernung der letzten Antheile des Borids schmilzt man mit Borax und extrahirt wiederum mit verdünnter Salzsäure. Das resultirende Bor enthält nunmehr nur Spuren von Silicium, Eisen und Magnesium.

Amorphes Bor ist ein kastanienbraunes Pulver vom spec. Gewicht 2,45, welches bei Luftausschluss selbst bei Weissgluth nicht schmilzt, aber sich im elektrischen Flammenbogen langsam verflüchtigt. Wenn man Bor bei Luftzutritt auf 700° erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Bortrioxyd, B_2O_3. Bor ist ein kräftigeres Reductions-

[1]) Crell. Chem. Arch. **2**, 265. — [2]) Recherch. **1**, 276. — [3]) Phil. Trans. 1809, **1**, 75. — [4]) Gattermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 195; Winkler, ibid. **23**, 772; Lorenz, Ann. Chem. Pharm. **247**, 226.

mittel als Kohlenstoff und Silicium, dasselbe wird sowohl durch Kohlenoxyd als Kieselerde oxydirt. Mit Brom verbindet sich das Bor bei einer Temperatur von 700° direct, nicht aber mit Jod. Beim Erhitzen vereinigt sich das Brom auch mit vielen Metallen, unter anderem mit Silber und Platin. Oxysäuren sowie Wasserdampf oxydiren das Bor leicht, mit Stickstoff verbindet sich dasselbe bei höherer Temperatur [1]).

Bor ist Nichtleiter der Elektricität und in frisch bereitetem, nicht geglühtem Zustande in Wasser mit grüngelber Farbe löslich; aus dieser Lösung wird das Bor durch Säuren oder Salze unverändert ausgeschieden.

(605) Krystallisirtes oder diamantartiges Bor. Dasselbe wurde 1856 von Deville und Wöhler entdeckt [2]), welche es auf verschiedene Weise erhielten. Wenn man amorphes Bor in einen Tiegel fest eindrückt, in dasselbe ein Loch bohrt, eine Stange Aluminium hineinsteckt und zur Weissgluth erhitzt, so löst sich das Bor im geschmolzenen Aluminium auf und krystallisirt beim Erkalten aus. Um bei diesen Operationen den Sauerstoff der Luft auszuschliessen, muss der Tiegel in einen grösseren gestellt und der Zwischenraum mit Kohlenstaub ausgefüllt werden; hierdurch aber nimmt das Bor Kohlenstoff auf, welcher im diamantartigen Zustande darin enthalten sein muss.

Sie erhielten so schwarze, metallglänzende, kleine Krystalle oder Blätter, welche Corund leicht ritzen und fast so hart wie Diamant sind und grössere durchscheinende, gelbe bis braune Krystalle von etwas geringerer Härte. Letztere enthalten nach Hampe [3]) stets Aluminium und haben die constante Zusammensetzung $Al_3C_2B_{48}$ oder $2CB_6 + 3AlB_{12}$, während den schwarzen Krystallen die Formel AlB_{12} zukommt. Wie aber Joly [4]) gezeigt hat, entsteht letzterer Körper nur bei niedriger Temperatur; bei hoher dagegen, und zwar vorzugsweise, erhält man kleine, sehr harte, schwarze, metallglänzende Krystalle, welche wohl mit den von Deville und Wöhler erhaltenen identisch sind und die Zusammensetzung CB_6 haben.

Bei der Darstellung des krystallisirten Bors nach obigem Verfahren bilden sich graphitartige Blättchen, welche man für eine dritte allotrope Modification hielt, bis Wöhler und Deville erkannten, dass sie aus Aluminiumborid, AlB_2 bestehen.

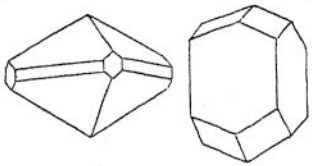
Gattermann [5]) erhielt graphitartiges Bor in sechsseitigen Tafeln durch Zusammenschmelzen von zwei Theilen geschmolzenen und gepulverten Borax und einem Theil Magnesium im hessischen Tiegel, Auslaugen des Rückstandes mit heissem Wasser und Kochen mit concentrirter Salzsäure. Zur Entfernung der Magnesiumverbindungen und

[1]) Moissan, Compt. rend. **114**, 392, 417. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 113; **103**, 347; **105**, 67. — [3]) Liebig's Ann. **183**, 75. — [4]) Compt. rend. **97**, 456. — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 95; vergl. auch Winkler, ibid. **23**, 772.

Zersetzung des Borstickstoffes ist nochmaliges Schmelzen mit Magnesiumpulver im Kohlentiegel erforderlich.

Das krystallisirte durchscheinende Bor bildet nach Sella tetragonale Octaëder oder Prismen, Fig. 260 und 261, welche an Glanz und Härte dem Diamant nahe kommen und Rubin und Corund ritzen. Sie haben das specifische Gewicht 2,68. In der Luft oder in Sauerstoff verbrennt es erst bei derselben Temperatur wie Diamant und dann nur oberflächlich, da es sich mit einer Schicht geschmolzenen Trioxydes überzieht (Wöhler). Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf dasselbe, und selbst Königswasser greift es bei längerem Erhitzen nur wenig an. Siedende Natronlauge wirkt ebenfalls nicht darauf ein; schmilzt man es mit Aetznatron, so löst es sich langsam unter Bildung von Natriumborat und Entwickelung von Wasserstoff auf.

Fig. 260. Fig. 261.



Das Atomgewicht des Bors berechnet sich nach dem Wassergehalte des Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, welches Berzelius[1]) und Laurent[2]) ermittelten, nach Fresenius[3]) zu 11,04 und 10,94, nach Ramsay und Aston[4]) zu 10,85. Die letztgenannten Chemiker erhielten durch Ueberführung von wasserfreiem Borax in Chlornatrium, durch Destillation mit Methylalkohol und Salzsäure, die Zahl 10,89, während Rimbach[5]) durch Titration von Borax mit Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, die Zahl 10,86 fand. Deville analysirte das Borchlorid und Borbromid und gelangte zu den Werthen 10,73 und 10,88, während die Analyse des Bromides durch Abrahall[6]) zu der Zahl 10,74 führte.

Bor und Wasserstoff.

Borwasserstoff, BH_3.

Davy fand, dass, wenn man amorphes Bor mit Kalium erhitzt und das Product mit Wasser behandelt, sich ein Gas entwickelt, welches eigenthümlich riecht und das er für Borwasserstoff hielt. Beim Auflösen der Masse, welche man durch Erhitzen von Eisenfeile und Bortrioxyd auf Weissgluth erhält, in Salzsäure, entwickelt sich Wasserstoff, der mit grün gesäumter Flamme brennt; Gmelin nahm erst an, derselbe enthalte Bor, später aber anderweitige Verunreinigungen, und Deville und Wöhler bezweifelten die Existenz des Borwasserstoffes, weshalb angegeben wurde, das Bor sei das einzige Nichtmetall, von

---

[1]) Pogg. Ann. 8, 19. — [2]) Compt. rend. 29, 5. — [3]) Jahresber. Chem. 1864, S. 129. — [4]) Journ. chem. Soc. 1893, S. 207. — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 114. — [6]) Journ. chem. Soc. 1892, S. 650.

dem keine Wasserstoffverbindung bekannt sei, bis es Francis Jones gelang, dieselbe darzustellen [1]). Er erhitzte Magnesiumstaub mit Bortrioxyd in folgendem Verhältniss:

$$6\,Mg + B_2O_3 = 3\,MgO + B_2Mg_3.$$

Die so erhaltene, graue, zerreibliche Masse enthält, ausser Magnesia und Magnesiumborid, auch Stickstoffbor, freies Bor und Magnesium. Salzsäure zersetzt sie unter Entwickelung von Borwasserstoff, der aber stets mit viel Wasserstoff gemischt ist; es gelang bis jetzt nicht, ersteren rein zu erhalten.

Das Gas ist farblos, hat einen höchst unangenehmen, sehr charakteristischen Geruch und erzeugt, selbst in kleiner Menge eingeathmet, Kopfweh und Uebelkeit. Es brennt mit schön grüner Flamme; hält man ein Porcellanschälchen hinein, so bilden sich braune Flecken von Bor. In Wasser ist es etwas löslich; die Lösung verändert sich nicht beim Aufbewahren. Bei Rothgluth zerfällt es in seine Elemente; leitet man es in Silbernitratlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, aber nur in kleiner Menge, wahrscheinlich wegen der Bildung freier Salpetersäure. Derselbe enthält Bor und Silber; heisses Wasser zersetzt ihn unter Bildung von Borwasserstoff. Leitet man das Gas in Ammoniak, so verschwindet der eigenthümliche Geruch und wird stinkend, tritt aber wieder auf Zusatz einer Säure hervor. Eine genaue Analyse konnte natürlich nicht gemacht werden; Verbrennung mit Kupferoxyd aber gaben Resultate, welche mit der Formel BH_3 so annähernd stimmen, als man erwarten konnte [2]).

Gattermann [3]) und Winkler [4]) erhielten einen festen, amorphen Borwasserstoff von der Zusammensetzung B_8H, welcher in schwacher Glühhitze zerfällt, Kaliumpermanganatlösung reducirt und aus verschiedenen Metallsalzlösungen (Gold, Platin, Kupfer, Quecksilber) die Metalle ausscheidet.

Bor und Chlor.

Borchlorid, BCl_3.

Volumgewicht des Dampfes = 58,55.

(606) Das amorphe Bor entzündet sich von selbst in Chlorgas und verbrennt zu Borchlorid (Berzelius). Dieselbe Verbindung entsteht unter Feuererscheinung, wenn man trockenen Chlorwasserstoff auf amorphes Bor einwirken lässt (Wöhler und Deville).

Um Borchlorid darzustellen, erhitzt man ein inniges Gemisch von Holzkohle und Bortrioxyd in einer Porcellanröhre, Fig. 262, zur heftigen Rothgluth und leitet wohlgetrocknetes Chlorgas hindurch (Dumas):

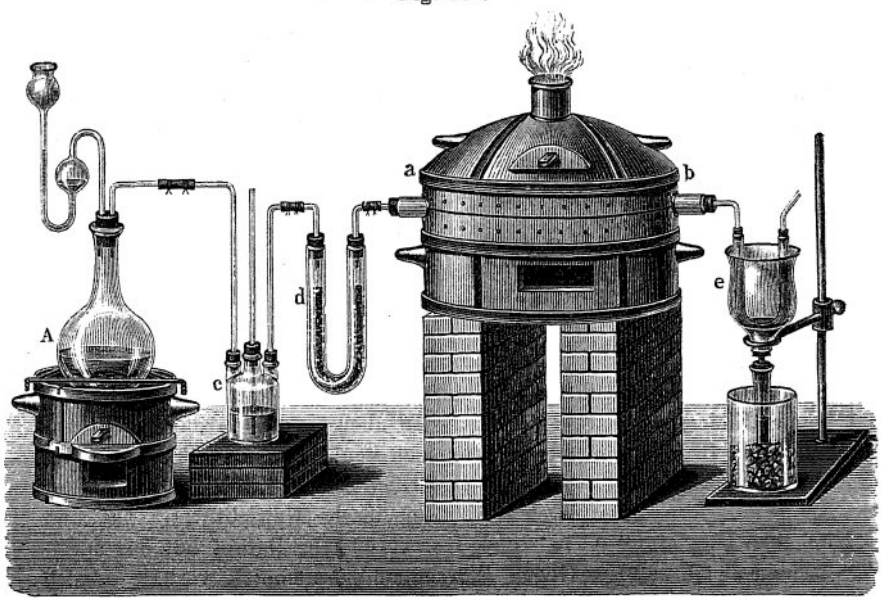
[1]) Journ. chem. Soc. 1879, 1, 41. — [2]) Jones u. Taylor, ibid. 1881, 1, 213. — [3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 195. — [4]) Ibid. 23, 772.

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Borchlorid wird auch erhalten, wenn man das fein gepulverte Trioxyd mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Glasröhren während drei bis vier Tagen auf 150° erhitzt. Man kühlt sie dann gut ab, öffnet sie und erhitzt dann erst im Wasserbade, zuletzt aber zur Rothgluth, um die letzten Mengen des Chlorides auszutreiben, welches zum Theil als eine eigenthümliche Verbindung mit Boroxyd darin enthalten ist (Gustavson).

Das Borchlorid kann auch leicht durch Ueberleiten von Chlorgas über das rohe Bor (aus Borax mit Magnesiumpulver) erhalten werden [1]).

Fig. 262.



Das Borchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei 18,23° siedet (Regnault) und daher bei seiner Darstellung in gut abgekühlten Gefässen aufgefangen werden muss. Um das Rohproduct von freiem Chlor zu befreien, rectificirt man es über Quecksilber.

Es hat bei 17° das specifische Gewicht 1,35, dehnt sich beim Erwärmen in verschlossenen Glasröhren sehr stark aus und giebt einen farblosen Dampf, dessen specifisches Gewicht 4,065 ist (Wöhler und Deville).

Das Borchlorid raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Borsäure; mit wenig Wasser aber bildet es nach Dumas ein festes Hydrat, welches, im Wasserstoffstrome geglüht, in Salzsäure und amorphes Bor zersetzt wird.

[1]) Gattermann, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 195.

Borchlorid kann über Natrium ohne Zersetzung destillirt werden, fein vertheiltes Zink (Zinkstaub) wirkt noch nicht bei 200° auf dasselbe ein.

Wenn zwei Molekeln des Chlorides mit einer Molekel des Trioxydes in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt werden, so entsteht eine weisse Gallerte, aus der bei 100° die Hälfte des Chlorides entweicht, die andere aber erst bei Rothgluth; es scheint sich demnach das Oxychlorid, BOCl, zu bilden (Gustavson):

$$3\,BOCl = B_2O_3 + BCl_3.$$

Erhitzt man Borchlorid mit Schwefelsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 120°, so bildet sich Sulfurylchlorid (Gustavson):

$$3\,SO_3 + 2\,BCl_3 = 3\,SO_2Cl_2 + B_2O_3.$$

Borchloridammoniak, $2\,BCl_3$, $3\,NH_3$, wird als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten, wenn man Ammoniak in das gut abgekühlte Trichlorid leitet. Es ist sublimirbar und wird durch Wasser in Salmiak und Ammoniumborat zerlegt (Berzelius).

Bor und Brom.

Borbromid. BBr_3.

Volumgewicht des Dampfes = 125,1.

(607) Diese Verbindung kann durch die directe Vereinigung der beiden Elemente erhalten werden, wird aber am besten dargestellt, indem man Bromdampf über ein Gemisch von Kohle und Trioxyd leitet und das Product über Quecksilber rectificirt. Es ist eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 2,69 hat und bei 90,5° siedet (Wöhler und Deville); ihr Dampf hat das specifische Gewicht 8,78. Gegen Wasser und Ammoniak verhält es sich dem Chlorid ganz analog.

Bor und Jod.

Borjodid, BJ_3 = 388,47.

Reines Bor verbindet sich nicht direct mit Jod, man erhält indess die Verbindung, wenn man Bortrichlorid gleichzeitig mit Jodwasserstoff durch eine erhitzte Porcellanröhre leitet, oder durch Ueberleiten von trockenem Jodwasserstoff über stark erhitztes, rohes, amorphes Bor. Bortrijodid bildet weisse krystallinische Blättchen, welche bei 43° schmelzen und bei 210° sieden. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser in ähnlicher Weise wie das Chlorid zersetzt. Borjodid, dessen specifisches Gewicht 213,3 beträgt, löst sich in Schwefel-

kohlenstoff, Benzol und in anderen organischen Lösungsmitteln. Die Verbindung bildet einen guten Jodüberträger und findet zur Darstellung von Jodderivaten anderer Elemente Anwendung [1]).

Bor und Fluor.

Borfluorid, BF_3.

Volumgewicht 34,2.

(608) Dieses Gas wurde 1808 von Gay-Lussac und Thénard durch Erhitzen von einem Theile Bortrioxyd mit zwei Theilen Flussspath zur Weissgluth in einem Flintenlaufe erhalten. Einfacher erhält man es, wenn man obiges Gemisch mit 12 Theilen Schwefelsäure erhitzt (J. Davy) oder Kaliumfluorborat mit dem Trioxyd und Schwefelsäure erwärmt (Schiff):

$$6KF, BF_3 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 = 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O.$$

Das so erhaltene Gas wird über Quecksilber aufgefangen, es besitzt einen äusserst stechenden und höchst erstickenden Geruch und hat das specifische Gewicht 2,3709 (J. Davy). Auf gewisse organische Körper wirkt es wasserentziehend und verkohlt sie daher wie Schwefelsäure. Kalium und Natrium verbrennen, im Gase erhitzt, mit grossem Glanz, wobei dem Raume nach beinahe dreimal soviel Gas verschwindet, als die Menge des Wasserstoffes, den dasselbe Gewicht dieser Metalle aus Wasser entwickelt (Gay-Lussac und Thénard).

Sowohl das amorphe als das krystallinische Bor geben, durch Verbrennen in Fluor, das Trifluorid [2]).

Borfluoridammoniak. Wenn man gleiche Raumtheile Ammoniak und Borfluorid zusammenbringt, so bildet sich die Verbindung BF_3, NH_3 als fester, weisser, undurchsichtiger Körper, der sublimirt werden kann. Bringt man einen Raumtheil des Fluorides mit zwei oder drei Raumtheilen Ammoniak zusammen, so verdichten sie sich zu farblosen Flüssigkeiten, $BF_3(NH_3)_2$ und $BF_3(NH_3)_3$, welche beim Erhitzen Ammoniak verlieren und in die feste Verbindung übergehen (J. Davy).

Borfluoridhydrat. Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur über 700 Raumtheile des Gases, wobei es sich stark erhitzt. Die Lösung ist eine ölige, rauchende Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,77 hat und so ätzend wie Schwefelsäure ist. Erhitzt man sie, so entweicht erst etwa ein Fünftel des Gases und die zurückbleibende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $BF_3 + H_2O$ entspricht, siedet zwischen 165° und 200° unter Zersetzung, wobei

[1]) Moissan, Compt. rend. **112**, 717; **114**, 617. — [2]) Moissan, Ann. Chim. Phys. [6] **24**, 244.

etwas Borsäure zurückbleibt. Das specifische Gewicht des Dampfes zeigt, dass er vollständig dissociirt ist (Basarow).

(609) Borfluorwasserstoff, HBF_4. Bringt man Borfluorid mit mehr Wasser zusammen, so scheidet sich Borsäure aus und Borfluorwasserstoff bleibt in Lösung:

$$8\,BF_3 + 6\,H_2O = 6\,HBF_4 + 2\,B(OH)_3.$$

Dieselbe Säure entsteht, wenn man wässerige Flusssäure mit Borsäure sättigt (Berzelius). Lässt man die Lösung verdampfen, so bleibt das oben erwähnte Hydrat zurück, welches daher wahrscheinlich eine Lösung von Borsäure in Borfluorwasserstoff ist [1]).

Borfluorwasserstoff ist eine einbasische Säure; durch die Einwirkung von Basen auf dieselbe hat Berzelius eine Reihe von Borfluoriden erhalten, welche sich auch bilden, wenn man ein saures Fluorid eines Alkalimetalles mit Borsäure zusammenbringt, wobei die eigenthümliche Erscheinung eintritt, dass die vorher sauer reagirenden Lösungen nach dem Vermischen alkalisch werden (Zeise), was indessen durch die folgende Gleichung erklärt wird:

$$B(OH)_3 + 2\,NaHF_2 = NaBF_4 + NaOH + 2\,H_2O.$$

Die Borfluoride sind meistens in Wasser löslich und krystallisirbar; beim Glühen geben sie Borfluorid ab und hinterlassen Fluoride.

Bor und Sauerstoff.

Bortrioxyd, B_2O_3.

(610) Das Bortrioxyd, B_2O_3, entsteht beim Verbrennen des Bors in Sauerstoff, wird aber am einfachsten durch Glühen der Borsäure dargestellt:

$$2\,B(OH)_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Man erhält so eine zähe, geschmolzene Masse, die zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrt, welche bei 4° das specifische Gewicht 1,83 hat (Royer und Dumas). Es ist sehr hygroskopisch und vereinigt sich leicht mit Wasser zu Borsäure. Da es ziemlich feuerbeständig ist und erst im Porcellanofen vollständig verdampft, so zersetzt es in der Glühhitze Carbonate, Nitrate, Sulfate und andere Salze leichter flüchtiger Säuren unter Bildung eines Borates. In der Glühhitze löst es die meisten Metalloxyde auf, häufig mit einer charakteristischen Färbung, und es findet daher in der Löthrohranalyse Verwendung.

Die durch Verbindung des Oxydes mit Wasser sich bildende Orthoborsäure, $B(OH)_3$, wurde zuerst durch Zersetzung des Borax mit Mineralsäuren erhalten und war unter dem Namen Homberg's Sedativsalz bekannt (§. 603). Im Jahre 1777 entdeckte der Hofapo-

[1]) Basarow, Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 824 und 1121.

theker Höfer in Florenz, dass dieselbe Verbindung in der Lagune des Monte rotondo in Toscana enthalten ist und 1815 wurde daselbst die erste Fabrik errichtet, um aus diesem Wasser die Borsäure zu gewinnen. Das Unternehmen bezahlte sich aber nicht, da das Feuerungsmaterial zu theuer kam, bis 1828 Lardarel die Verbesserung einführte, die vulcanische Wärme zur Concentration des Lagunenwassers zu benutzen.

Fast alle jetzt in Europa gebrauchte Borsäure stammt aus Toscana, wo an verschiedenen Orten, wie Monte rotondo, Lago zolforeo, Sasso, Larderello und anderen Orten die aus Wasserdampf und Gasen bestehenden „Suffioni" aus Erdspalten ausströmen, welche sich in den Lagunen verdichten [1]).

Der vulcanische Boden, aus dem die Suffionen entströmen, wird zum Eocän gerechnet und besteht aus Sand, Thon und Trümmergestein, in welchem Nester von Borsäure (Sassolin), Ammoniumborat, $(NH_4)_2B_8O_{13} + 4H_2O$, (Laderellit), Calciumborat, $CaB_4O_7 + 4H_2O$, (Borocalcit), Eisenborat, $Fe_2B_6O_{12} + 3H_2O$, (Lagonit) und andere Borsäuremineralien neben den Sulfaten des Ammoniums, Natriums und Magnesiums vorkommen.

Die Temperatur der Suffionen schwankt zwischen 90° und 120°; seit den 50er Jahren hat man viele künstlich erbohrt, von welchen viele reicher an Borsäure sind als die natürlichen.

Um die Borsäure zu gewinnen, umringt man die Suffioni mit Mulden aus Mauerwerk, Fig. 263 (a. f. S.), welche man an einem Abhang über einander aufführt, füllt das obere Becken mit dem borsäurehaltigen Wasser der Lagune und lässt den Dampfstrom 24 Stunden lang durchblasen. Dann zieht man es in das zweite Becken ab, setzt es wieder dem Dampfstrom aus und fährt so fort, bis es durch sechs bis acht Becken gegangen ist und weiter keine Borsäure mehr aufnimmt. Es enthält dann 2 Proc. dieser Säure und wird nun, nachdem es sich durch Stehen geklärt hat, in einer dünnen Schicht durch Bleipfannen laufen gelassen, welche bis zu 125 m lang sind und durch die Suffionen erwärmt werden. Auf diese Weise werden innerhalb 24 Stunden über 20000 Liter verdampft. Die ablaufende Flüssigkeit wird in anderen Pfannen weiter concentrirt, bis die Säure anfängt, auszukrystallisiren.

Aus einigen der erbohrten Suffionen strömt heisses Wasser, das bis zu 0,4 Proc. Borsäure enthält und direct auf den Pfannen verarbeitet wird. Im Lago zolforeo, dessen Wasser früher nur 0,05 Proc. Borsäure enthielt, hat man den Gehalt erhöht, indem man alle äusseren Zuflüsse abschnitt und den Theil des Sees, in den allein Suffionen einströmen, abdämmte. Der kleinere Theil hat eine Temperatur von 65° und enthält 0,2 bis 0,3 Proc. Säure, während der grössere Theil nur 26° warm ist und sein Wasser, welches zum Speisen des abgedämmten Theiles benutzt wird, jetzt 0,08 Proc. Borsäure enthält.

---

[1]) Vergleiche: Bericht über die Entwickelung der Chem. Ind.

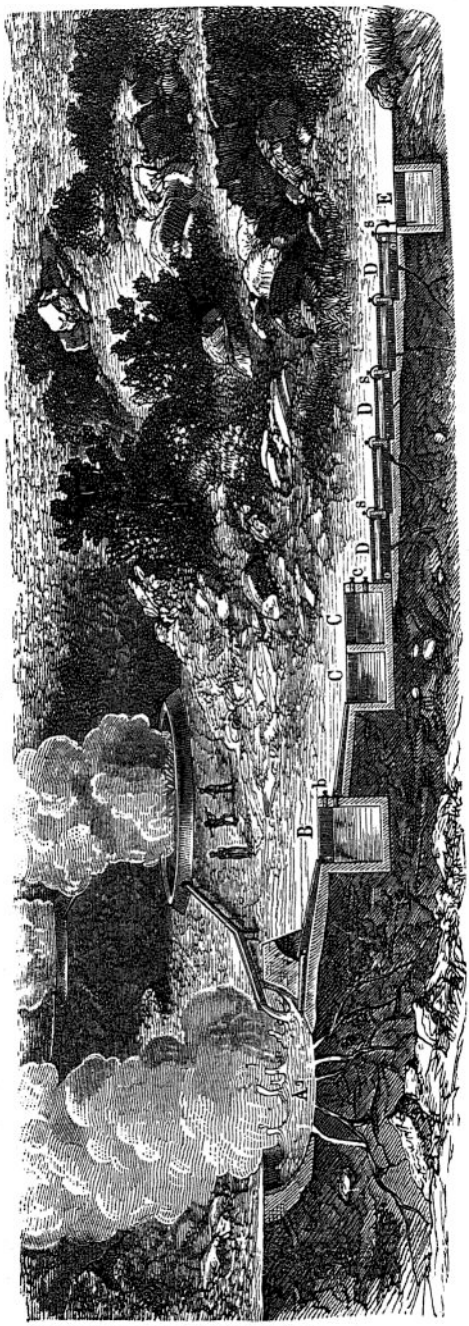


Fig. 263.

Diese Lagune producirt allein täglich bis zu 1500 kg. Die rohe Säure, welche noch bis zu 25 Proc. Verunreinigungen enthält, wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und in durch Suffionen geheizten Kammern getrocknet.

(611) In welcher Form die Borsäure im Inneren der Erde vorkommt, ist unbestimmt; bemerkenswerth ist, dass mit ihr immer Ammoniaksalze und Ammoniumsulfid vorkommen. Die Ansicht von Wöhler und Deville, dass sie aus Borstickstoff entstehe, erscheint daher sehr wahrscheinlich, weil Bor eines der wenigen Elemente ist, die sich direct mit Stickstoff vereinigen und diese Verbindung durch Wasserdampf in Ammoniak und Borsäure zerlegt wird [1]). Eine Stütze findet diese Hypothese durch die Beobachtung von Warrington, dass die im Krater der Insel Volcano vorkommende Borsäure und der Salmiak Spuren von Borstickstoff enthalten [2]).

---

[1]) Vergleiche Popp, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 5. — [2]) Chem. Gaz. 1854, S. 419.

Es ist aber ebenso möglich, dass die Borsäure aus Schwefelbor abstammt, welches durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Borsäure zerlegt wird (Sartorius von Waltershausen).

Borsäure wird auch aus gewissen Mineralien gewonnen, wie aus Borocalcit, der in beträchtlichen Mengen in den Salpeterlagern Perus und Chilis vorkommt, sowie aus natürlichem Borax oder Tinkal, welcher zuerst in einigen Seen Centralasiens gefunden wurde, aber auch in Californien in so grosser Menge auftritt, dass der allein im Borax Lake gewonnene den Bedarf der Vereinigten Staaten decken soll. Um aus diesen Mineralien Borsäure darzustellen, löst man sie in heisser Salzsäure auf und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidende Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

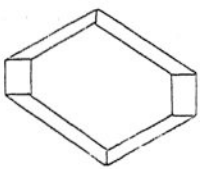
(612) Die Borsäure krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in schuppigen, durchscheinenden Blättchen, die sich fettig anfühlen und dem triklinen Systeme angehören, Fig. 264. Sie hat das specifische Gewicht 1,4347 bei 15° (Stolba) und ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, wie die folgende Tabelle zeigt (Brandes und Firnhaber).

Ein Theil Borsäure erfordert zur Lösung:

Theile Wasser	bei
25,66	19,0°
14,88	25,0°
12,66	37,5°
10,16	50,0°
6,12	62,5°
4,73	75,0°
3,55	87,5°
2,97	100,0°

Die Borsäure ist eine schwache Säure; ihre kalt gesättigte Lösung färbt Lackmus weinroth und die heiss gesättigte zwiebelroth. Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich die Säure mit dem Wasserdampfe, und diese Eigenschaft erklärt ihre Anwesenheit in den Suffionen. Borsäure ist auch leicht in Weingeist löslich; zündet man diese Lösung an, so verbrennt sie mit grüngesäumter Flamme, und bringt man eine Perle der geschmolzenen Säure an einem dünnen Platindrahte in die nichtleuchtende Gasflamme, so färbt sie dieselbe grün; das Spectrum derselben besteht aus verschiedenen, mehr oder weniger hellen Streifen, von denen ein besonders heller in Grüngelb und zwei andere, ebenfalls charakteristische, in Grün auftreten (Lecoq de Boisbaudran)[1]. Sehr charakteristisch für Borsäure ist ferner ihre Einwirkung auf den

Fig. 264.



[1]) Spectres Lumineux. Paris 1874.

Farbstoff der Curcuma. Befeuchtet man damit gefärbtes Papier mit einer Lösung der Säure, so bräunt es sich und diese Färbung nimmt beim Trocknen zu; Alkalien geben eine ähnliche Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet, während das Curcumapapier durch Borsäure auch in Gegenwart freier Salzsäure gebräunt und, nach dem Trocknen, durch Alkalien erst blau gefärbt und dann bald schmutzig-grau wird.

(613) Metaborsäure, HBO_2, bildet sich, wenn man Borsäure auf 100° erhitzt; sie ist ein weisses Pulver, welches sich bei derselben Temperatur langsam, aber vollständig verflüchtigt (Schaffgotsch).

Pyroborsäure, $(HO)_2B_4O_5$, ist eine spröde, glasartige Masse, welche man erhält, wenn man Borsäure längere Zeit auf 140° erhitzt.

Löst man Bortrioxyd in rauchender Schwefelsäure auf, so bilden sich blätterige Krystalle von der Zusammensetzung $2\,SO_4\begin{cases}H\\BO\end{cases} + SO_3$, welche beim Erhitzen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd schmelzen (Schultz-Sellack).

Wird Borsäure mit einem Ueberschusse von concentrirter Phosphorsäure abgedampft und der trockene Rückstand mit Wasser behandelt, um Phosphorsäure zu entfernen, so bleibt eine weisse, erdige Masse zurück, welche die Zusammensetzung BPO_4 hat; dieselbe ist unschmelzbar, wird von starken Säuren nicht angegriffen, löst sich aber in Kalilauge.

Diese beiden Verbindungen zeigen, dass das Bortrioxyd auch schwach basische Eigenschaften hat, es gleicht darin der Thonerde, Al_2O_3, mit der es auch anderweitig verwandt ist, und welche ebenfalls schwache Säure und schwache Base ist und das Phosphat $AlPO_4$ bildet.

(614) Die Borate. Die Borsäure bildet, wie die Phosphorsäure, verschiedene Reihen von Salzen, von denen sich viele von den eben erwähnten Modificationen ableiten. Die Orthoborsäure ist dreibasisch; ihre Salze sind sehr unbeständig. Man kennt eins, welches gut definirt ist, nämlich $Mg_3(BO_3)_2$. Der dreibasische Charakter der Borsäure geht aber unzweifelhaft aus ihren flüchtigen Aethern hervor, welche einwerthige, organische Radicale enthalten, wie Aethylborat, $B(OC_2H_5)_3$, dessen Volumgewicht dieser Formel entspricht.

Die Metaborate sind viel beständiger, man kennt z. B.

Kaliummetaborat	KBO_2,
Natriummetaborat	$NaBO_2$,
Baryummetaborat	$Ba(BO_2)_2$,
Magnesiummetaborat . . .	$Mg(BO_2)_2$.

Die Pyroborate sind ebenfalls sehr beständig und zu ihnen gehören:

Borax oder Natriumpyroborat . . .	$Na_2B_4O_7$,
Borocalcit oder Calciumpyroborat .	CaB_4O_7,
Boronatrocalcit	$Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7$.

Ausser diesen kennt man noch, wie bei den Phosphaten, Salze von mehr complicirter Zusammensetzung, wie

Laderellit . . . . $(NH_4)_2B_3O_{13}$,
Lagonit . . . . $Fe_2B_6O_{12}$,
Boracit . . . . $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$.

Ueber die Constitution dieser, sowie anderer Borate ist Näheres in dem Capitel „Salze" gegeben worden.

Die Borate krystallisiren fast immer mit Krystallwasser und sind, mit Ausnahme der der Alkalimetalle, in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich. Sie werden alle sehr leicht durch Säuren zersetzt. Erwärmt man sie mit Schwefelsäure und Weingeist und entzündet diesen, so brennt er mit grüner Flamme. Bringt man auf einen Platindraht ein Gemisch eines Borates mit saurem Kaliumsulfat und hält ihn in die nichtleuchtende Flamme, so färbt sie sich ebenfalls grün.

Bor und Schwefel.

Borsulfid, B_2S_3.

(615) Berzelius erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Bor in Schwefeldampf; am einfachsten stellt man sie dar durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf ein erhitztes, inniges Gemisch von Kienruss und Boroxyd (Wöhler und Deville):

$$3\,CS_2 + 3\,C + 2\,B_2O_3 = 6\,CO + 2\,B_2S_3.$$

Borsulfid lässt sich auch durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas über hellroth glühendes Bor oder durch Erhitzen von Borjodid mit Schwefel über 440° erhalten.

Es ist eine weisse Masse, die gewöhnlich glasartig erscheint, mitunter aber auch seideglänzende Krystallbüschel bildet. Es schmilzt beim Erhitzen und lässt sich in einem Strome von Schwefelwasserstoff verflüchtigen, gerade wie das Oxyd mit Wasserdampf. Sein Geruch ist stechend schweflig und greift die Augen an. Wasser zerlegt es rasch in Borsäure und Schwefelwasserstoff:

$$B_2S_3 + 6\,H_2O = 2\,B(OH)_3 + 3\,SH_2.$$

Borpentasulfid, B_2S_5.

Diese Verbindung bildet sich als weisses, krystallinisches Pulver durch Behandlung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit Borjodid. Borpentasulfid schmilzt bei 39° und hat das specifische Gewicht von 1,85. Wasser zersetzt dasselbe in Schwefelwasserstoff, Schwefel und Borsäure [1]).

[1]) Moissan, Compt. rend. 115, 217.

Bor und Stickstoff.

Bornitrid oder Borstickstoff, BN.

(616) Amorphes Bor verbindet sich bei Weissgluth direct mit Stickstoff (Wöhler und Deville), und dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das feste Borchloridammoniak mit Ammoniak durch eine glühende Röhre leitet (Martius). Zuerst wurde der Borstickstoff 1842 von Balmain erhalten, als er Boroxyd mit Cyanmetallen erhitzte:

$$B_2O_3 + Hg(CN)_2 = 2BN + CO + CO_2 + Hg.$$

Am einfachsten stellt man die Verbindung durch Glühen eines innigen Gemisches von Borax und Salmiak dar (Wöhler). Die Masse wird mit salzsäurehaltigem und darauf mit heissem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Flusssäure behandelt, wodurch übrigens die darin enthaltene Borsäure nicht vollständig entfernt wird:

$$Na_2B_4O_7 + 4NH_4Cl = 4BN + 2NaCl + 2HCl + 7H_2O.$$

Es ist ein weisses, leichtes Pulver, das vollkommen amorph ist und sich wie Talk anfühlt. Erhitzt man Borstickstoff in einer Flamme, so phosphorescirt er mit glänzend, grünlich weissem Lichte. Leitet man Wasserdampf über die glühende Verbindung, so entstehen Ammoniak und Borsäure:

$$BN + 3H_2O = H_3BO_3 + NH_3.$$

Fluorwasserstoffsäure löst Borstickstoff allmälig unter Bildung von Ammoniumborfluorid:

$$NB + 4HF = NH_4BF_4.$$

Bor und Phosphor.

(617) Mit Phosphor verbindet sich Bor nicht direct, die Bildung eines Phosphides lässt sich indess durch Anwendung von Borjodid erzielen [1]). Löst man dasselbe gleichzeitig mit gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein rothes, unlösliches Pulver, welches im Vacuum bei 200° in rothen Krystallen sublimirt. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung PBJ_2, dieselbe ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser zersetzt. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome bei 160° giebt die Verbindung ein Atom Jod ab, und es bildet sich eine flüchtige, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung PBJ, welche durch weiteres Erhitzen in Wasserstoffgas in das Borphosphid PB übergeht. Letzteres verbrennt bei etwa 200° an der Luft und wird durch starkes Erhitzen im Wasserstoffstrome in ein niedrigeres Phosphid, P_3B_5, verwandelt.

Borphosphid entsteht auch, wenn Borbromid mit Phosphin, BBr_3PH_3, auf 300° erhitzt wird; die Umsetzung erfolgt unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure [2]).

[1]) Moissan, Compt. rend. **113**, 624, 726. — [2]) Besson, ibid. **113**, 78.

Krystallographie[1]).

(618) Jeder feste Körper erfüllt einen begrenzten Raum; die Art der Raumbegrenzung kann eine zufällige oder eine wesentliche sein. Im letzteren Falle steht die Form in innigem Zusammenhange mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Körpers; dieser besitzt dann eine regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Gestalt und wird Krystall genannt. Die meisten Mineralien treten in solchen Krystallen auf. Dieses war schon den Alten bekannt, welche am Bergkrystall zuerst die Beobachtung einer von Natur regelmässigen Gestalt machten und ihm seinen Namen gaben, weil sie glaubten, er sei wie Eis durch Kälte entstanden (κρύσταλλος, Eis). Krystalle bilden sich in der Mehrzahl der Fälle, wenn ein Körper aus dem flüssigen Zustande in den festen übergeht, wenn er z. B. sich beim Verdampfen aus einer Lösung ausscheidet, wie dies schon Geber bekannt war, welcher bereits künstliche Salze in Krystallen darstellte und die Operation des Umkrystallisirens als Reinigungsmittel benutzte. Krystalle bilden sich auch, wenn ein geschmolzener Körper erstarrt (Schwefel), oder wenn ein dampfförmiger Körper unmittelbar in den festen Zustand übergeht (Jod).

Dass die Krystallform eines Körpers ein bestimmtes Kennzeichen und keine zufällige Eigenschaft ist, wurde nur sehr allmälig erkannt. Libavius zwar schlug schon 1597 vor, die Art der in einem Mineralwasser enthaltenen Substanzen durch Abdampfen und Untersuchen der Gestalt der verschiedenen Salze zu bestimmen; aber noch Lemery unterschied die Krystalle nur nach ihrer Dicke und diese hängt nach ihm von der Dicke der kleinsten Theilchen der Säuren ab. Stahl beobachtete 1703, dass die im Kochsalz enthaltene Base mit Säuren Salze bildet, deren Krystallform verschieden von derjenigen der entsprechenden Salze des Kaliums ist, und hierauf gründete er die Vermuthung, dass das Kochsalz ein eigenthümliches Alkali enthalte.

Viel richtiger als Lemery betrachtete Gulielmini die Verschiedenheit der Krystallform verschiedener Salze. In seiner *Dissertatio de Salibus* 1707 hebt er hervor, dass die kleinsten Theilchen eines Salzes eine wesentliche und unveränderliche Form haben, und dass der Unterschied in der Krystallform des Kochsalzes, Salpeters, Alauns u. s. w. auf dieser Verschiedenheit der Krystallgestalt der kleinsten Theilchen beruhe.

---

[1]) Dieses Kapitel hat Herr Professor **H. Baumhauer** gänzlich umgearbeitet und mit neuen Abbildungen versehen. A. Cl.

Der Begründer einer wissenschaftlichen Krystallographie ist Hauy (1743 bis 1822), welcher zuerst bestimmt aussprach, dass ein jeder krystallisirte Körper eine ihm eigenthümliche, bestimmte Form besitzt, und dass die verschiedenen Formen, in welchen ein Körper auftritt, auf eine Grundgestalt zurückgeführt werden können, welche man ermitteln kann durch genaue Messung der verschiedenen Winkel der Krystalle. Auf dieses Grundprincip der Krystallographie gründete er 1801 seine Classification der Mineralien.

(619) Hat sich irgendwo ein kleiner Krystall gebildet, so wächst derselbe in der Weise, dass sich von aussen weitere Substanz gleicher Art bei paralleler Stellung der kleinsten Theilchen anlagert. Doch ist zu bemerken, dass eine Vergrösserung eines Krystalles nicht gleichbedeutend ist mit vollkommenerer Ausbildung desselben; ebenso wenig giebt es ähnlich, wie bei den Pflanzen und Thieren, ein gewisses Maass der Grösse, welches ein Krystall erreichen und nicht überschreiten könnte. Eine Entwickelung wie bei den Individuen der belebten Natur geht den Krystallen gänzlich ab. Die kleinsten Krystalle können hinsichtlich der Glätte der Flächen und der Schärfe der Kanten, also hinsichtlich der tadellosen Ausbildung ihrer Form ebenso vollkommen sein wie die grössten, ja häufig werden in Bezug hierauf die grossen Krystalle von den kleineren übertroffen.

Während man eine Substanz im eigentlichen Sinne des Wortes als krystallisirt bezeichnet, wenn die einzelnen Krystalle Raum gefunden haben, um sich mehr oder weniger vollkommen auszubilden, nennt man einen Körper krystallinisch, wenn die einzelnen Krystalle wegen beschränkten Raumes sich bei der Bildung resp. dem weiteren Wachsthume gegenseitig hemmten, so dass schliesslich nur ein Aggregat kleiner und unvollkommener Individuen hervorging. Ein gutes Beispiel für diese beiden verschiedenen Zustände liefert der Rohrzucker. Während der sogenannte Kandis aus einzelnen, durch langsames und freies Wachsthum entstandenen grösseren und klaren Krystallen besteht, sehen wir im Melis ein Aggregat unzähliger, kleiner und dicht zusammengedrängter, deshalb in der Ausbildung der äusseren Form zurückgebliebener Kryställchen: Kandis ist krystallisirt, Melis krystallinisch. Ein krystallinischer Körper aber unterscheidet sich von einem amorphen, wie z. B. dem Glase, dadurch, dass bei jenem die Ausbildung der einzelnen Krystalle eine sehr unvollkommene geblieben ist, während bei diesem eine Krystallisation überhaupt nicht stattgefunden hat. Während man bei den Krystallen eine regelmässige parallele Anordnung der kleinsten Theilchen oder Molekeln voraussetzt, erklärt man den Zustand eines amorphen Körpers dadurch, dass man annimmt, die Molekeln seien in demselben ganz regellos gelagert.

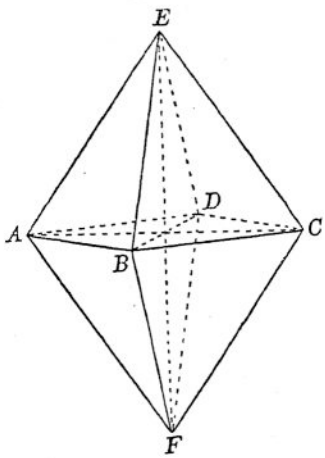
Allgemeine Charakteristik der Krystalle.

(620) Ein Krystall ist einerseits durch seine besondere geometrische Form und andererseits durch seine physikalischen Eigenschaften charakterisirt, wobei anzunehmen ist, dass beide der regelmässigen Anordnung der Theilchen zuzuschreiben sind, aus welchen der Krystall gebildet wird. In einem amorphen Körper sind, der regellosen Anordnung der Theilchen entsprechend, die physikalischen Eigenschaften nach jeder Richtung dieselben, während sie in einem krystallisirten von der Richtung abhängen und im Allgemeinen mit derselben sich ändern. So sei beispielsweise erwähnt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich Licht und Wärme innerhalb eines Krystalles fortpflanzen, mit der Richtung sehr wechseln kann, dass auch die Härte eines Krystalles, auf verschiedenen Flächen oder in verschiedenen Richtungen auf derselben Fläche geprüft, sich deutlich ungleich erweisen kann. Die physikalischen Eigenschaften sind für eine krystallisirte Substanz in gewissem Sinne charakteristischer, als die geometrische Form, d. i. die Krystallform derselben, weil erstere noch an den Bruchstücken der Substanz hervortreten, an welchen die Krystallform nicht mehr erkannt werden kann.

Symmetrie der Krystalle.

(621) Eine Ebene, welche den Krystall in zwei Theile theilt, die geometrisch gleichartig sind, so dass sich ein Theil zum anderen wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde in einem ebenen Spiegel verhält, welchen letzteren man sich an Stelle der theilenden Ebene denkt, wird Symmetrieebene genannt; eine auf dieser Ebene errichtete Senkrechte bezeichnet man als Symmetrieachse.

Fig. 265.



So zeigt Fig. 265, welche eine Doppelpyramide mit quadratischer Basis darstellt, drei Symmetrieebenen $ABCD$, $AECF$ und $BEDF$; jede derselben theilt die Doppelpyramide in zwei symmetrische Hälften. Die drei Symmetrieachsen sind EF, BD und AC. Die drei Ebenen besitzen indess nicht den gleichen Symmetriegrad. Denkt man sich die Pyramide um EF um einen Winkel von 90^0 gedreht, so nimmt die Achse AC die Lage BD ein, und es entsteht eine der ursprünglichen genau gleiche Figur. Wird indess eine solche Drehung um BD ausgeführt, so ist dies nicht mehr der Fall,

die Achse EF fällt in die Richtung AC; da indess erstere nicht der Achse AC gleich ist, so ist die resultirende Figur von der ursprünglichen verschieden, und, um eine gleichartige Figur zu erzielen, ist es erforderlich, die Drehung um einen weiteren Winkel von 90^0 fortzusetzen. Die Achsen AC und BD werden als gleich bezeichnet, und die Ebene $ABCD$, welche zwei gleiche Achsen enthält, wird Hauptsymmetrieebene genannt, während die Ebenen $AECF$ und $BEDF$ secundäre Symmetrieebenen (auch gewöhnliche Symmetrieebenen) heissen. Die zu den genannten Ebenen senkrechten Achsen werden in entsprechender Weise bezeichnet. Es ist übrigens leicht einzusehen, dass die in Fig. 265 dargestellte quadratische Doppelpyramide noch zwei weitere secundäre Symmetrieebenen besitzt, welche durch EF gehen und die von AC und BD gebildeten Winkel halbiren. Damit ist aber auch die Zahl der Symmetrieebenen dieser Form erschöpft. Es ist nun festgestellt worden, dass jede geometrische Symmetrieebene eines Krystalles zugleich eine physikalische Symmetrieebene bildet, in der Art, dass die beiden Theile, in welche der Krystall durch die Symmetrieebene getheilt wird, sich nicht nur als geometrisch, sondern auch als physikalisch gleichartig erweisen.

Während nun die physikalischen Eigenschaften eines Krystalles im Allgemeinen mit den verschiedenen Richtungen innerhalb desselben wechseln, zeigt derselbe in allen parallelen Richtungen dasselbe physikalische Verhalten. Daraus folgt, dass die regelmässige Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen oder Krystallmolekeln derart ist, dass sie um jedes Theilchen in gleicher Weise stattfindet, d. h., dass in allen parallelen Geraden, sie mögen durch Punkte des Krystalles gehen, durch welche sie wollen, die Vertheilung der Theilchen die gleiche ist. Man bezeichnet deshalb den Krystall als homogen. Hieraus folgt aber auch, dass die Symmetrieebenen wie auch die Symmetrieachsen eines Krystalles nicht an einen bestimmten Ort innerhalb der Masse desselben gebunden, also auch nicht als einzelne Ebenen oder Linien aufzufassen sind, sondern Richtungen darstellen, welchen innerhalb des Krystalles unzählige gleichwerthige Ebenen oder Linien parallel gehen. Dies gilt sowohl im physikalischen wie auch im geometrischen Sinne, da, wie wir später noch genauer darlegen werden, für die Krystallform nicht die zufällige Ausdehnung der einzelnen Flächen, als vielmehr die gegenseitige Lage derselben das bestimmende Moment ist.

Eintheilung der Krystalle.

(622) Die Eintheilung der Krystalle gründet sich auf den Symmetriegrad, welchen dieselben besitzen; derselbe wird durch die Anzahl und Art der Symmetrieebenen, welche dem betreffenden Krystall zukommen, bestimmt. Die verschiedenen Krystallformen lassen sich in folgende sechs Systeme unterbringen:

Symmetriegrad.	Name des Systems.
1. Drei Hauptsymmetrieebenen, welche sich unter 90° schneiden, sowie sechs secundäre, die sich unter 60° schneiden.	Reguläres oder tesserales S.
2. Eine Hauptsymmetrieebene, daneben	
a) sechs secundäre Ebenen, die zu je drei gleichartig sind und sich unter 60° schneiden;	Hexagonales S.
b) vier secundäre Ebenen, die zu je zwei gleichartig sind und sich unter 90° schneiden.	Quadratisches oder tetragonales S.
3. Keine Hauptsymmetrieebene,	
a) drei secundäre Ebenen, welche sich unter 90° schneiden;	Rhombisches S.
b) eine secundäre Ebene;	Monosymmetrisches oder monoklines S.
c) keine Symmetrieebene.	Asymmetrisches oder triklines S.

Krystallographische Achsen und Symbole.

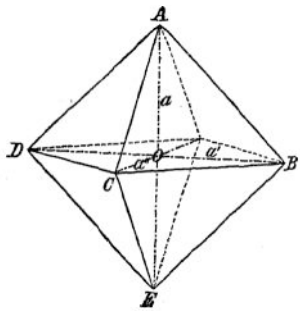
(623) An einem jeden Krystalle unterscheidet man Flächen, Kanten und Ecken. Die Kanten entstehen durch Zusammentreffen zweier Flächen, die Ecken durch Zusammentreffen von mindestens drei Kanten. Bei einer vollständig ausgebildeten Krystallform geht jeder Fläche eine zweite parallel; den Zwischenraum zwischen beiden nennt man einen Parallelraum. Schneiden sich mindestens drei Flächen nur in parallelen Kanten, so entsteht eine Zone.

Man bezieht nun die mannigfaltigen, in der Natur auftretenden Krystallformen auf krystallographische Achsen, das sind gedachte gerade Linien (resp. Richtungen), welche sich im Mittelpunkte des Krystalles schneiden (Achsenmittelpunkt). Die Lage einer einzelnen Fläche wird dann bestimmt durch das Verhältniss der Abstände, in welchen dieselbe die verschiedenen Achsen, vom Achsenmittelpunkte aus gemessen, trifft. Die Abschnitte, welche die Fläche an den Achsen hervorbringt, nennt man die Parameter derselben. Alle Flächen, welche zu einer bestimmten Krystallform gehören, schneiden die Achsen im nämlichen Verhältnisse. Um dies zu verstehen, betrachten wir Fig. 266 (a. f. S.), welche ein Octaëder darstellt. Diese Form gehört dem regulären Systeme an, in welchem man die drei

Hauptsymmaetrieschen als krystallographische Achsen wählt; dieselben sind in der Figur mit a, a', a'' bezeichnet. Das Octaëder wird von acht gleichseitigen Dreiecken umschlossen. Die rechts oben liegende Fläche ABC z. B. trifft oder schneidet die drei Achsen in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte; die Achsenschnitte oder Parameter OA, OB und OC sind einander gleich (in der Figur, in welcher die auf den Beschauer zugewandte Achse etwas nach links gedreht ist, erscheint OC natürlich verkürzt). Durch dieses Verhältniss der Achsenschnitte ist die Lage der Octaëderfläche vollkommen bestimmt. Dasselbe kehrt aber bei sämmtlichen acht Flächen des Octaëders wieder, bei der Fläche ACD ist z. B. $OA = OC = OD$ u. s. f.

Es sei hier gleich auf den höchst wichtigen Umstand aufmerksam gemacht, dass jede Krystallfläche parallel mit sich selbst verschoben werden kann, ohne dass sich das Verhältniss der Achsenschnitte und damit auch die krystallographische Lage derselben ändert.

Fig. 266.



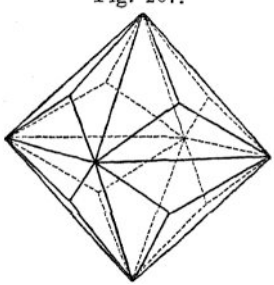
Wie bemerkt, fallen im regulären Systeme die krystallographischen Achsen mit den drei Hauptsymmetrieachsen zusammen. Auch in den übrigen Systemen wählt man, soweit es möglich ist, die Symmetrieachsen als krystallographische Achsen, so im quadratischen Systeme die Hauptsymmetrieachse und zwei gewöhnliche Symmetrieachsen, im rhombischen die drei gewöhnlichen. Im hexagonalen Systeme, in welchem man allein vier Achsen annimmt, hat man hierzu ausser der Hauptsymmetrieachse drei, sich unter 60^0 schneidende gewöhnliche Achsen gewählt. Da es im monoklinen Systeme nur eine Symmetrieachse giebt, so nimmt man als zwei weitere krystallographische Achsen hinzu die Richtungen zweier Krystallkanten; im triklinen Systeme endlich entsprechen sämmtliche drei Achsen drei hierzu gewählten Krystallkanten. Während im regulären, quadratischen und rhombischen Systeme die drei Achsen auf einander senkrecht stehen und im hexagonalen Systeme die der Hauptsymmetrieachse entsprechende Achse mit den drei übrigen, sich unter 60^0 kreuzenden, je einen rechten Winkel einschliesst, schneiden sich im monoklinen Systeme zwei, im triklinen alle drei Achsen unter einem schiefen Winkel; die Grösse dieser schiefen Winkel wechselt mit der Substanz, aus welcher die betreffenden Krystalle bestehen.

(624) Jeder in irgend einem Systeme krystallisirende Körper kann verschiedene Krystallformen aufweisen, welche diesem Systeme angehören und ausserdem noch in der besonderen Beziehung zu einander stehen, dass man aus einer dieser Formen die übrigen ableiten kann. Man wählt nämlich eine Form zur Grundform und sieht zu, in

welchem Verhältnisse eine Fläche derselben die verschiedenen Achsen des betreffenden Achsenkreuzes schneidet. Das Verhältniss der Achsenlängen, welche von jener Fläche, vom Achsenmittelpunkte aus gerechnet, abgeschnitten werden, nennt man das Achsenverhältniss. Wie wir gesehen haben, schneidet eine Fläche des Octaëders, welches die Grundform des regulären Systems bildet, die drei auf einander senkrechten Achsen dieses Systems in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte; das Achsenverhältniss dieses Systems ist deshalb 1 : 1 : 1, oder, da man die Achsen mit a bezeichnet, $a : a : a$. Irgend eine andere Form des regulären Systems ist nun dadurch charakterisirt, dass ihre Flächen die Achsen in einem Verhältnisse schneiden, welches zu dem der Octaëderfläche in einer einfachen, durch rationale Zahlen ausdrückbaren Beziehung steht. So stellt z. B. Fig. 267 eine Form des regulären Systems, ein Triakisoctaëder dar, dessen Flächen (bei hinreichender Verlängerung) die drei Achsen jedesmal in dem Verhältnisse $a : a : 2a$ schneiden; zwei Achsen werden in der einfachen, die dritte wird in der doppelten Entfernung vom Achsenmittelpunkte getroffen.

Nur im regulären Systeme sind die durch eine Fläche der Grundform hervorgebrachten Achsenschnitte resp. die Achsen gleich lang.

Fig. 267.



Im quadratischen Systeme (vergl. Fig. 265) trifft jene Fläche diejenige Achse, welche der Hauptsymmetrieachse entspricht, die Hauptachse in geringerer oder grösserer Entfernung vom Achsenmittelpunkte, als die beiden übrigen, in unter sich gleichen Abständen getroffenen sogenannten Nebenachsen. Bezeichnet man die Hauptachse mit c, die Nebenachsen mit a, so ist für eine quadratisch krystallisirende Substanz das Achsenverhältniss $a : a : c$, worin man $a = 1$ setzt; demnach ist $c \gtrless 1$. Das Achsenverhältniss $a : c$ ist stets irrational. Sämmtliche Formen, welche einer und derselben im quadratischen Systeme krystallisirenden Substanz angehören, lassen sich nun auf dasselbe Achsenverhältniss zurückführen, welches eben für diese Substanz charakteristisch ist. Ihre Flächen können die Hauptachse im Verhältnisse zu einer Nebenachse (als Einheit) nur in einer solchen Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneiden, welche zu dem entsprechenden Achsenschnitte der Grundform in einem durch einfache, rationale Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse steht. Dieses wichtige Gesetz, welches in entsprechender Weise auf alle Krystallsysteme Anwendung findet und stets die sämmtlichen Formen eines krystallisirten Körpers umfasst, heisst das Gesetz der rationalen Achsenschnitte.

Im regulären Systeme sind sämmtliche drei Achsen, im quadratischen die beiden, im hexagonalen die drei Nebenachsen unter sich gleich

und gleichwerthig, also gegen einander vertauschbar; in den drei anderen Systemen, dem rhombischen, monoklinen und triklinen, hingegen sind sie sämmtlich ungleich und verschiedenwerthig, das Achsenverhältniss wird durch $a:b:c$ ausgedrückt. Im letzteren Falle stehen also (z. B. bei einem rhombisch krystallisirenden Körper) die von den Flächen verschiedener Formen erzeugten Abschnitte (bezogen auf eine Achse als Einheit) nur bei jeder einzelnen Achse unter sich in einem einfachen, rationalen Verhältnisse.

Im Folgenden sind die sechs Krystallsysteme nebst den darin angenommenen Achsen noch einmal zusammengestellt:

1. Reguläres System mit drei gleich langen und gleichwerthigen, auf einander senkrecht stehenden Achsen (a, a, a).
2. Hexagonales System mit vier Achsen; drei Nebenachsen (a, a, a) sind gleich lang und gleichwerthig, liegen in einer Ebene und schneiden sich unter 60^0; die vierte, die Hauptachse c, steht auf den ersteren senkrecht und ist länger oder kürzer als diese.
3. Quadratisches System mit drei anf einander senkrechten Achsen, von welchen zwei (Nebenachsen a, a) gleich lang und gleichwerthig sind, die dritte (Hauptachse c) aber länger oder kürzer ist.
4. Rhombisches System mit drei ungleich langen, auf einander senkrechten Achsen (a, b, c).
5. Monoklines System mit drei ungleich langen Achsen, wovon zwei (a und c) einen schiefen Winkel einschliessen, während die dritte (b) auf beiden senkrecht steht; diese letztere bildet die Symmetrieachse dieses Systems.
6. Triklines System mit drei ungleich langen Achsen (a, b, c), welche sich sämmtlich schiefwinkelig schneiden, und von denen keine eine Symmetrieachse ist.

(625) Um für die einzelnen Krystallformen kurze und leicht verständliche Symbole zu erhalten, geht man naturgemäss von den durch deren Flächen erzeugten Achsenschnitten aus. Da jede Octaëderfläche die drei Achsen in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneidet, so bezeichnet man dieselbe nach dem Vorgange von C. S. Weiss durch das Symbol $a:a:a$. C. F. Naumann drückte kürzer die Gesammtheit der acht Octaëderflächen, d. h. das Octaëder als vollständige Form und Grundform des regulären Systems durch das Zeichen O aus. Das Triakisoctaëder (Fig. 267) würde demnach das Symbol $a:a:2a$, nach Naumann das Zeichen $2\,O$ erhalten; Naumann geht dabei von der Vorstellung aus, dass man von den Flächen des Octaëders zu denen dieser Form gelange, wenn man dieselben in zwei Achsenschnittpunkten festhalte und dann so weit drehe, bis sie die dritte Achse in der doppelten Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneiden. Eine reguläre Form, deren Flächen eine Achse im Ab-

stande a, die andere in $4a$ und die dritte in $2a$ schneiden, wird mit $a:4a:2a$ als $4\,O\,2$ bezeichnet. Das allgemeinste Symbol ist also $a:ma:na$ oder $m\,O\,n$. Die Coëfficienten m und n können bis zu unendlicher Grösse wachsen, in welchem Falle die betreffende Fläche eine oder beide bezügliche Achsen erst im Unendlichen schneidet, d. h. ihnen parallel geht. So schneidet z. B. je eine Fläche des gleichfalls in das reguläre System gehörigen Würfels (Fig. 268, a. f. S.) nur eine Achse, geht aber den beiden anderen parallel; sein Symbol ist demnach $a:\infty a:\infty a$ oder $\infty\,O\,\infty$. In ganz ähnlicher Weise wie im regulären Systeme geht man bei der Bezeichnung der Formen der anderen Systeme von der Grundform, nämlich einer Pyramide, aus, welche man nach Naumann mit P bezeichnet.

Ausser den von Weiss und Naumann herrührenden Bezeichnungsarten giebt es noch mehrere andere, von denen namentlich eine, welche nach dem englischen Mineralogen Miller benannt ist und vielfache Vorzüge bietet, sehr verbreitet ist. Diese Bezeichnung schliesst sich eng an die Weiss'sche an, indem sie von den Achsenschnitten oder Parametern einer Fläche ausgeht, indess nicht diese selbst, sondern ihre reciproken Werthe, die sogenannten Indices, enthält. Auch fallen die Zeichen für die einzelnen Achsen (die Buchstaben a, b und c) aus, es werden nur die Indices unmittelbar neben einander geschrieben. Für alle Systeme, mit Ausnahme des hexagonalen, geht man von den drei Achsen, im Allgemeinen mit a, b und c bezeichnet, aus, wobei a von hinten nach vorn, b von rechts nach links und c von oben nach unten verläuft. Die vordere Hälfte von a, die rechte von b und die obere von c bezeichnet man als positiv, die anderen Hälften als negativ, desgleichen die darauf bezüglichen Indices. Letztere werden im Allgemeinen mit h, k, l bezeichnet. Sind nun bei einer Krystallfläche die auf die Achsen a, b und c bezüglichen Coëfficienten m, n und r, so verhält sich $h:k:l = \frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{r}$. Liegt z. B. eine Fläche vorn, rechts oben und kommt ihr das Weiss'sche Symbol $3a:2b:c$ zu, so verhält sich für dieselbe $h:k:l = \frac{1}{3}:\frac{1}{2}:\frac{1}{1}$. In dem letzteren Verhältnisse multiplicirt man nun alle Glieder mit 6, dann geht es über in $2:3:6$, und das Miller'sche Zeichen für die Fläche wird (236). Läge die Fläche vorn, rechts unten, so müsste man über den Index l das Vorzeichen — setzen und erhielte dann $(23\bar{6})$, läge sie hinten, links unten, so wäre ihr Symbol $(\bar{2}\bar{3}6)$. Einer Fläche der Grundform, welche vorn, rechts oben liegt, kommt offenbar das Zeichen (111) zu. Geht eine Fläche einer oder zwei Achsen parallel, so dass der betreffende Coëfficient ∞ wird, so erscheint in dem Miller'schen Symbol an der betreffenden Stelle der Index 0 $\left(=\frac{1}{\infty}\right)$. So erhält z. B. die vorn gelegene Fläche des Würfels das Symbol (100).

Will man alle entsprechend gelegenen Flächen, welche zu einer und derselben Krystallform gehören, zusammenfassen, so schreibt man die Indices einer dieser Flächen in einer gebrochenen Klammer, also im Allgemeinen $\{hkl\}$. Während also z. B. die acht Flächen des Octaëders der Reihe nach die Symbole erhalten (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, schreibt man sie in ihrer Gesammtheit als vollständige Krystallform $\{111\}$.

Einfache und zusammengesetzte Formen. (Combinationen.)

(626) Eine einfache Krystallform ist eine solche, welche nur von gleichartigen, d. h. zu dem betreffenden Achsenkreuz gleich gelegenen Flächen umschlossen wird. Einfache Formen sind z. B. der Würfel und das Octaëder (Fig. 268 u. 269); ersterer wird von sechs quadratischen Flächen umschlossen, von welchen jede nur eine Achse des regulären Achsenkreuzes schneidet, während sie den beiden anderen pa-

Fig. 268.

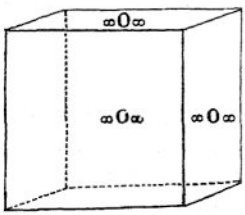


Fig. 269.

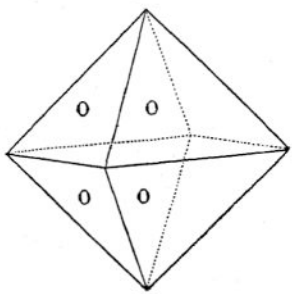
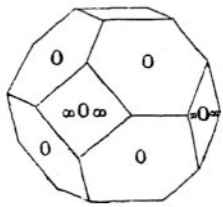


Fig. 270.



rallel geht; letzteres wird begrenzt von acht gleichseitigen Dreiecken, von welchen jedes alle drei Achsen in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte trifft. Zusammengesetzte Formen oder Combinationen sind hingegen solche, an welchen man die Flächen mehrerer Krystallformen zugleich wahrnimmt. So beobachtet man z. B. oft Octaëder (Fig. 270), deren sechs Ecken durch quadratische Flächen gerade abgestumpft sind. Diese quadratischen Flächen gehören einer anderen Form, nämlich dem Würfel an, und würden bei hinreichender Vergrösserung auch einen solchen bilden.

Geht man bei irgend einer Combination von einer daran auftretenden Form als der Grundform aus, so werden die Flächen der hinzutretenden Formen die Kanten und Ecken derselben in gewisser Weise verändern, und zwar unterliegen sämmtliche gleichartige Kanten oder Ecken der nämlichen Veränderung. Dieselben erscheinen gleichsam weggeschnitten, gerade oder schief abgestumpft durch je eine, zugeschärft resp. zugespitzt durch je zwei oder mehrere hinzutretende

Flächen. Die üblichen Ausdrücke „zuschärfen“ und „zuspitzen“ sind insofern nicht ganz entsprechend, als die betreffenden Kanten und Ecken hierbei in Wirklichkeit nicht schärfer und spitzer, sondern vielmehr stumpfer werden. Diejenigen Kanten, in welchen zwei Flächen

Fig. 271.

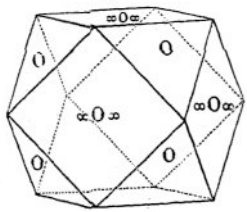
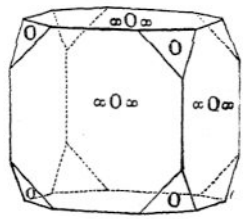


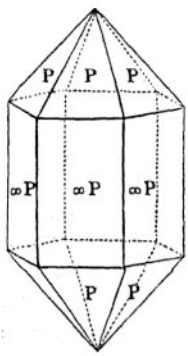
Fig. 272.



verschiedener Formen zusammentreffen, nennt man Combinationskanten.

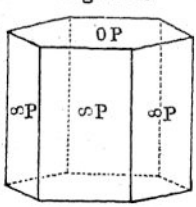
An einer Combination kann man in der Regel vorherrschende und untergeordnete Formen unterscheiden, je nachdem die Flächen der letzteren mehr oder weniger ausgedehnt erscheinen. Da die vorherrschenden Flächen die grössten sind, so bestimmen sie den allgemeinen Habitus des betreffenden Krystalles. Fig. 271 und 272 sind wie Fig. 270 Combinationen von Würfel und Octaëder, aber in Fig. 270 sind die Octaëderflächen die vorherrschenden und in Fig. 272 die des Würfels, während in Fig. 271 beide Formen im Gleichgewichte sind.

Fig. 273.



Die einfachen Formen zerfallen wieder in geschlossene oder solche, deren Flächen den Raum, allseitig begrenzen, und ungeschlossene oder offene Formen, bei welchen dieses nicht der Fall ist. Fig. 273 stellt eine Combination einer geschlossenen mit einer offenen Form dar; die Flächen der ersteren, welche mit P bezeichnet sind, würden, wenn sie hinreichend vergrössert würden, eine geschlossene Doppelpyramide bilden, während die Flächen ∞P sich in parallelen Kanten schneiden, folglich bei weiterer Vergrösserung nach oben und unten nie zusammentreffen können. In Fig. 274 treten dieselben Flächen ∞P mit zwei zu ihren parallelen Kanten senkrechten Flächen einer gleichfalls offenen Form $0P$ zu einer geschlossenen Combination zusammen. Aus dem Wesen der offenen Formen folgt, dass dieselben nie für sich allein, sondern nur in Combination mit anderen Formen an Krystallen auftreten können.

Fig. 274.



Holoëdrische, hemiëdrische und tetartoëdrische Formen.

(627) Eine einfache Form, welche so viel Flächen besitzt, als man ihrem Symbol nach um das Achsenkreuz legen kann, ist eine holoëdrische oder vollflächige, wie das Octaëder, denn um das reguläre Achsenkreuz kann man nicht mehr als acht Flächen legen, von denen jede alle drei Achsen gleich weit vom Achsenmittelpunkte schneidet. Man kann aber in gewisser Weise auch nur vier solche Flächen um die Achsen legen, so dass sie eine geschlossene Form bilden und erhält so eine hemiëdrische oder hälftflächige Gestalt (Fig. 275), welche Tetraëder genannt wird. Man kann sich diese Gestalt aus dem Octaëder auf die Weise entstanden denken, dass vier abwechselnde Flächen desselben bis zum Verschwinden der anderen gewachsen sind,

Fig. 275.

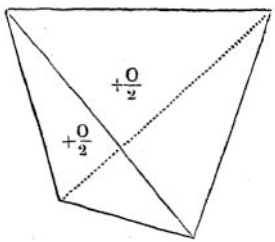


Fig. 276.

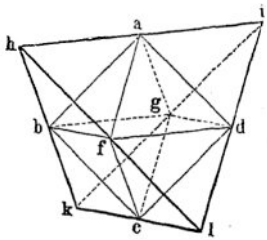
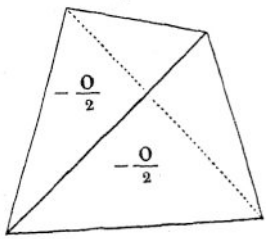


Fig. 277.



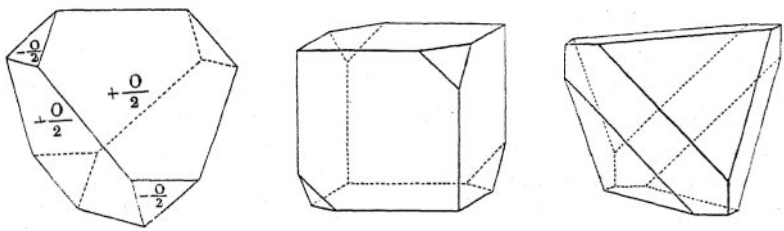
welche Beziehung in Fig. 276 verdeutlicht ist, aus der hervorgeht, dass das Tetraëder entstanden ist durch Vergrösserung der Octaëderflächen *afd*, *abg*, *bfc* und *cgd*. Denken wir uns nun, dass umgekehrt gerade die Flächen gewachsen seien, welche in Fig. 275 verschwunden sind, so erhalten wir ein Tetraëder, welches sich von dem ersteren durch seine Stellung unterscheidet (Fig. 277), indem es gegen dieses um eine Achse um 90° gedreht ist. Diesen Unterschied drückt man durch die Vorzeichen der Symbole für die beiden Tetraëder $+\frac{O}{2}$ und $-\frac{O}{2}$ aus. Geometrisch sind beide Formen identisch, in physikalischer Beziehung hingegen sind ihre Flächen an einem Krystalle verschiedenartig, wie späterhin näher gezeigt werden wird. Sie sind beide vollständig von einander unabhängig; beide können an einem und demselben Krystall auftreten, wie in Fig. 278, wo das eine Tetraëder $\left(-\frac{O}{2}\right)$ die Ecken des anderen $\left(+\frac{O}{2}\right)$ abstumpft, oder es kann nur eines derselben, etwa in Combination mit einer anderen Form, erscheinen. So zeigen Fig. 279 und 280 Combinationen des Würfels mit

dem positiven Tetraëder; bei der ersteren herrscht der Würfel, bei der zweiten das Tetraëder vor. Welches von den beiden Tetraëdern bei einer hemiëdrisch krystallisirenden Substanz man als das positive, und welches man als das negative bezeichnet, ist an sich willkürlich und beruht auf einem Uebereinkommen. Häufig sind die Flächen des einen Tetraëders glänzend, die des anderen matt; man kann dann etwa das erstere als positives, das andere als negatives wählen.

Sind die Flächen der beiden Tetraëder an einem und demselben Krystalle gleich stark entwickelt, so ist die so erzeugte Form äusserlich mit dem holoëdrischen Octaëder identisch. Nach dem Gesagten ist es indess klar, dass man in diesem Falle nicht berechtigt ist, von einem wirklichen Octaëder zu sprechen.

Findet an den Krystallen einer regulär krystallisirenden Substanz ein Zerfallen des Octaëders in die beiden Tetraëder statt, so sind auch die sämmtlichen anderen an denselben auftretenden Formen als hemiëdrische zu betrachten; man sagt, die betreffenden Krystalle ge-

Fig. 278. Fig. 279. Fig. 280.



horchen der tetraëdrischen Hemiëdrie. Für diese Hemiëdrie gilt das allgemeine Gesetz, dass nur die in den abwechselnden Octanten — das sind die acht von den drei sich schneidenden Hauptsymmetrieebenen gebildeten Krystallräume — liegenden Flächen gleicher Art sind. Dehnen sich also die in vier gleichartigen Octanten liegenden Flächen stärker aus, während die anderen verschwinden, so entsteht eine hemiëdrische Form; auf diese Weise entsteht auch das Tetraëder. Für diese hemiëdrischen Formen verlieren aber die Hauptsymmetrieebenen ihren Charakter als solche; das Tetraëder lässt sich z. B. durch dieselben nicht mehr in je zwei Theile zerlegen, welche zu einander symmetrisch sind, es ist nur noch symmetrisch nach den sechs gewöhnlichen Symmetrieebenen des regulären Systems.

Einzelne Formen des regulären Systems erleiden indess durch die tetraëdrische Hemiëdrie äusserlich keine Veränderung, d. h. sie liefern keine neue Gestalt. Dies gilt z. B. für den Würfel; da jede seiner Flächen gleichzeitig vier benachbarten Octanten angehört, so kann man sich denken, dass zwar die Hälfte derselben verschwindet, jedoch durch die sich stärker ausdehnende andere Hälfte wieder ersetzt wird. Dass aber trotz der unverändert gebliebenen äusseren Form ein

solcher Würfel als hemiëdrisch zu betrachten ist, geht aus seiner geringeren Symmetrie hinsichtlich gewisser physikalischer Eigenschaften unzweifelhaft hervor. Aus dem Gesagten folgt, dass das Wesen der Hemiëdrie weniger in der Veränderung der betreffenden holoëdrischen Formen, als vielmehr in einer bestimmten gesetzmässigen Aenderung der physikalischen Symmetrieverhältnisse der Krystalle besteht.

(628) Wenn in einem Krystallsysteme gleichzeitig zwei verschiedene Gesetze der Hemiëdrie herrschen, so werden gewisse Formen desselben nur mit dem vierten Theile ihrer Flächen erscheinen oder, besser gesagt, in vier von einander unabhängige Gestalten gleicher Art zerfallen. Diese Erscheinung bezeichnet man als Tetartoëdrie und einen Krystall, welcher dieselbe darbietet, als tetartoëdrisch oder viertelflächig. Wie zu erwarten ist, hat derselbe noch mehr, wie ein hemiëdrischer, von der ursprünglichen Symmetrie seines Krystallsystems eingebüsst.

Endlich ist hier die Erscheinung zu erwähnen, dass nicht selten gewisse Flächen an einem Ende irgend einer Symmetrieachse auftreten, während sie an dem anderen fehlen; man bezeichnet dieselbe als Hemimorphismus und die betreffenden Krystalle als hemimorph. Die verschiedenen Formen zerfallen also dabei, ähnlich wie bei der Hemiëdrie, in zwei unabhängige Hälften, deren Flächen auch physikalisch verschieden sind. Die betreffende Symmetrieachse, ebenso wie die zu ihr senkrechte Symmetrieebene, verlieren dadurch ihren Charakter als solche, und der Krystall erhält nach der ersteren eine Polarität, welche sich durch gewisse physikalische Eigenthümlichkeiten, z. B. die der sogenannten Pyroëlektricität, zu erkennen giebt. Da die beiden ungleichartigen Hälften der einzelnen Formen sich hier, ebenso wenig wie bei der Hemiëdrie, gegenseitig ausschliessen, also auch an demselben Krystalle in Combination auftreten können — wobei dann der Krystall holoëdrisch erscheinen kann —, so giebt das abweichende physikalische Verhalten auch in solchen Fällen ein sicheres Mittel an die Hand, einen derartigen, gleichsam versteckten Hemimorphismus mit Sicherheit zu erkennen.

Zwillingskrystalle.

(629) Es kommt sehr häufig vor, dass zwei Krystalle gleicher Art mit einander verwachsen. Hinsichtlich der Stellung, in welcher sich solche verbundene Krystalle zu einander befinden, sind drei mögliche Fälle zu unterscheiden; die gegenseitige Lage ist entweder 1) eine durchaus zufällige und regellose, oder sie ist 2) eine parallele, wobei alle Flächen und Kanten des einen Krystalles den entsprechenden des anderen gleich gerichtet sind, oder sie ist endlich 3) zwar keine parallele, aber doch eine gesetzmässige, d. h. es gehen einzelne Flächen und Kanten des einen Krystalles solchen des anderen parallel. Die

letzte Art der Verwachsung liefert die sehr häufig vorkommenden sogenannten Zwillingskrystalle oder Zwillinge. Die Bildung von Zwillingskrystallen, deren Entstehung zuletzt darauf zurückzuführen ist, dass es ausser der parallelen Orientirung noch andere stabile Gleichgewichtslagen zwischen benachbarten Theilchen (Krystallmolekeln) der betreffenden Substanz giebt, findet in jedem einzelnen Falle nach einem ganz bestimmten Gesetze statt, welches man das Zwillingsgesetz nennt. Die meisten Zwillinge folgen dem Gesetze, dass die beiden verbundenen Krystalle in Bezug auf eine, bei beiden parallel gerichtete Krystallfläche (Zwillingsebene) symmetrisch liegen. Man kann auch sagen: der eine Krystall verhält sich zu dem anderen hinsichtlich seiner Stellung wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde, wobei die spiegelnde Ebene einer vorhandenen oder möglichen Krystallfläche parallel liegt. Zu einer solchen gegenseitigen Stel-

Fig. 281.

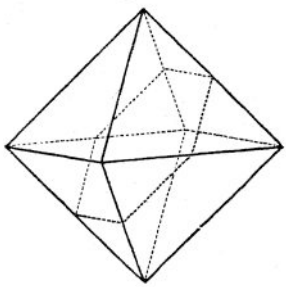


Fig. 282.

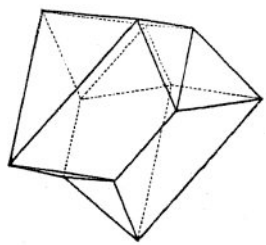
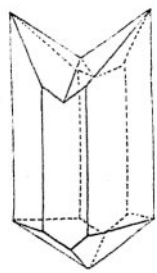


Fig. 283.



lung der beiden Individuen oder Zwillingshälften gelangt man auch, wenn man sich einen Krystall parallel zur Zwillingsebene durchschnitten und dann die eine Hälfte um eine zur Zwillingsebene senkrechte Linie (Zwillingsachse) um 180° gedreht denkt (hemitropische Zwillinge). Auf diese Weise lässt sich die Zwillingsverwachsung an Holzmodellen veranschaulichen.

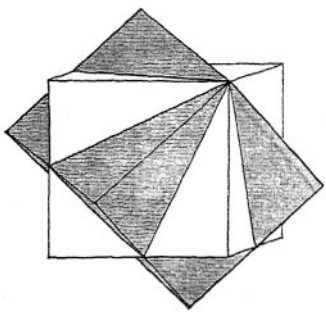
Fig. 281 stellt ein Octaëder dar, an welchem eine solche Schnittebene parallel zu einer (resp. zwei) Octaëderflächen durch punktirte Linien angedeutet ist; denkt man sich nun die obere Hälfte gegen die untere in der oben angegebenen Weise um 180° gedreht, so gelangt man zu Fig. 282, welche einen Zwilling darstellt. Die Zwillingsebene ist also eine Octaëderfläche. Fig. 283 stellt eine beim monoklinen Gyps häufig vorkommende Zwillingsbildung dar.

Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, dass die Zwillingsebene niemals einer Symmetrieebene des betreffenden Krystalles parallel gehen kann. Wollte man z. B. ein Octaëder nach einer Hauptsymmetrieebene (d. i. parallel einer Würfelfläche) durchschneiden und die eine Hälfte um eine zur Schnittfläche senkrechte Linie um 180° drehen, so würden die beiden Theile sich

wieder in der ursprünglichen parallelen Stellung befinden; man würde also auf diese Weise gar keinen Zwilling, sondern nur wieder ein einfaches Octaëder erhalten.

(630) Wenn sich die beiden verwachsenen Krystalle nur bis zu der Zusammensetzungsfläche erstrecken, so spricht man von einem Berührungszwilling; solche Zwillinge stellen Fig. 282 und 283 dar. Die Grenze der beiden Individuen wird häufig von der Zwillingsebene selbst gebildet, wie in den erwähnten beiden Figuren. Man sagt dann, die Zwillingsebene sei zugleich Zusammensetzungsfläche. Zuweilen berühren sich aber auch beide Individuen in einer zur Zwillingsebene senkrechten Fläche, oder sie berühren sich in einer anderen Ebene, oder endlich in keiner ebenen, sondern in einer völlig unebenen Fläche. Ausser den Berührungszwillingen unterscheidet man noch Durchwachsungszwillinge; bei diesen durchkreuzen oder durchdringen sich gleichsam die beiden mit einander verbundenen Krystalle. Einen solchen Zwilling stellt Fig. 284 dar; zwei Würfel, von welchen der eine schraffirt ist, stehen nach einer Octaëderfläche (Zwillingsebene) zu einander symmetrisch und durchkreuzen sich in dieser Stellung.

Fig. 284.



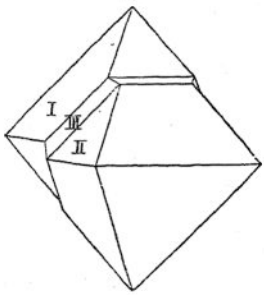
Ausser dem häufigsten Falle, wobei die Zwillingsebene einer Krystallfläche parallel geht, kommen, wenngleich seltener, noch andere Arten der Zwillingsbildung vor. So kann z. B. die Zwillingsebene zwar nicht parallel zu einer Krystallfläche, aber doch senkrecht zu einer Kante des Krystalles liegen, wobei dann die Zwillings- oder Drehungsachse dieser Kante parallel geht.

Ist die Zwillingsebene einer Krystallfläche parallel, so ist die letztere meist eine solche mit einfachen Indices, eine sogenannte primäre Fläche. Ist die Zusammensetzungsfläche in einem Zwillingskrystalle eine ebene, so verlaufen an der Grenze beider Individuen häufig ein- und ausspringende Kanten, und man erkennt die Grenze an den einspringenden Winkeln. Fallen aber an der äusseren Grenze die Flächen beider Individuen in ein Niveau, so bemerkt man oft die gerad- oder krummlinig verlaufende Grenze als eine feine Linie (Zwillingsnaht).

Häufig findet mehrfache Zwillingsbildung statt, indem sich drei oder mehr Individuen nach demselben Gesetze mit einander verbinden. Liegen dabei sämmtliche Zwillingsebenen parallel, so spricht man von wiederholter oder polysynthetischer Zwillingsbildung. Dabei kommt es häufig vor, dass einzelne der abwechselnd parallelen Individuen zu sehr dünnen Platten oder Lamellen zusammenschrumpfen, so dass man ihr Vorhandensein äusserlich nur mehr an einer feinen

Streifung der von ihnen getroffenen Krystallflächen erkennen kann, welche man Zwillingsstreifung nennt. Fig. 285 stellt drei mit parallelen Zwillingsebenen verbundene Octaëder dar. Dieselben erscheinen fast wie ein einfaches Octaëder, indess bemerkt man bei genauerer Betrachtung eine in dasselbe eingeschaltete Zwillingslamelle, welche beweist, dass zwei parallele Individuen (I, II) durch ein drittes sehr verkürztes (III), welches sich zu beiden in Zwillingsstellung befindet, verbunden sind. Liegen bei der mehrfachen Zwillingsverwachsung die einzelnen Zwillingsebenen nicht parallel, so nennt man die betreffenden Complexe Drillinge, Vierlinge u. s. w. So kann sich z. B. an ein Octaëder, welches schon mit einem zweiten nach Fig. 282 verwachsen ist, noch ein drittes nach einer anderen Octaëderfläche als Zwillingsebene anlagern, wobei alle drei Individuen eine verschiedene Stellung haben und einen Drilling bilden.

Fig. 285.



Verzerrte Krystalle.

(631) Bei der Betrachtung der Krystalle findet man fast stets, dass die zu einer und derselben Form gehörigen Flächen nicht gleichmässig, sondern dass einige stärker als andere ausgedehnt sind. Diese Erscheinung bezeichnet man als Verzerrung. Die Verzerrungen, welche ein Krystall zeigt, lassen sich so von der idealen Form ableiten, dass man an dieser gewisse Flächen parallel mit sich selbst dem Mittelpunkte des Krystalles genähert oder von ihm entfernt denkt; man sagt dann, der Krystall sei in dieser Richtung verkürzt oder verlängert. Der meist in Octaëdern krystallisirende Alaun zeigt häufig die in Fig. 286 dargestellte Verzerrung, welche sich nach Fig. 287 in der

Fig. 286.

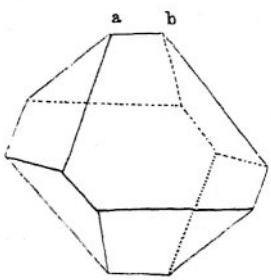
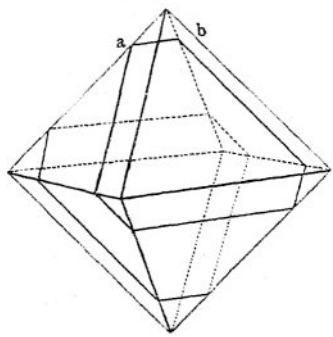


Fig. 287.



Weise aus dem idealen Octaëder ableitet, dass zwei parallele Flächen desselben dem Mittelpunkte der Form gleichsam mehr genähert resp. stärker ausgedehnt sind als die übrigen sechs. Die Folge davon ist, dass sämmtliche sechs Ecken des Octaëders durch kurze Kanten (*a*, *b*) ersetzt sind.

Es würde oft schwer sein, die Formen derartig verzerrter Krystalle richtig zu deuten, wenn nicht die krystallographische Lage der Flächen, also auch die von ihnen gebildeten Winkel, dabei unverändert blieben. Sehr oft fehlen auch einzelne zu einer Form gehörige Flächen gänzlich. Man muss sich jedoch hüten, eine derartige zufällige Unregelmässigkeit mit Hemiëdrie oder Hemimorphismus zu verwechseln.

Die Verzerrung ist die Folge des ungleichmässigen Wachsthumes eines Krystalles nach gleichwerthigen Richtungen, und dieses ist wieder auf einen ungleichen Zufluss des krystallisirenden Stoffes zu den Flächen des zuerst entstandenen kleinsten Krystalles zurückzuführen. Es lässt sich erwarten, dass die Verzerrung der Krystalle die Regel, die ideale Ausbildung hingegen eine seltene Ausnahme bilden wird. Es wäre z. B. ein besonderer Zufall, wenn auf mehreren gleichwerthigen Flächen eines (aus einer Lösung sich ausscheidenden) Krystalles aus der ihn umgebenden, von Strömungen (in Folge von Temperaturschwankungen und Diffusion) durchzogenen Flüssigkeit in einer bestimmten Zeit genau gleich viele Molecularschichten zur Ablagerung gelangten. Die somit nothwendiger Weise variable Gestalt des Umrisses der Flächen (vergl. Fig. 286 u. 269) hat es veranlasst, dass die Alten die Gesetzmässigkeiten der Krystallformen übersahen, und dass erst im 17. Jahrhundert durch N. Steno erkannt wurde, dass an jedem Krystall, wie auch die Grösse und in Folge dessen die Umrissfigur der Flächen *wechsele*, *doch ihre Lage eine constante bleibe*, so dass die entsprechenden Flächen einander stets unter ganz bestimmten Winkeln schneiden.

Wenn man die Krystallform eines Körpers beschreibt oder sie zeichnet, so sieht man von jenen Zufälligkeiten ab und betrachtet die entsprechenden Flächen als gleich weit vom Mittelpunkte abliegend; diese ideale Gestalt, der sich die wirklichen Krystalle mehr oder weniger nähern, lässt sich durch genaue Messung der verschiedenen Winkel bestimmen. Ein Alaunkrystall mag noch so verzerrt sein, aber zwei (entsprechend der idealen Form) in einer Kante zusammenstossende Flächen sind stets unter $109^0\ 28'$ zu einander geneigt, zwei in einer Ecke zusammentreffende, gegenüber liegende bilden einen Winkel von $70^0\ 32'$ und zwei in einer Ecke sich schneidende, gegenüber liegende Kanten einen von 90^0.

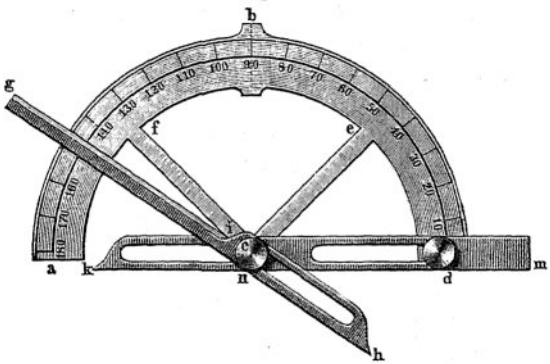
Die aus einer Lösung sich zuerst ausscheidenden Kryställchen sind gewöhnlich regelmässig ausgebildet; liest man ein solches aus, bringt es in eine concentrirte Lösung der Substanz und dreht es täglich um, so dass die verschiedenen Flächen möglichst gleichmässig mit

der Lösung in Berührung kommen, so kann man mit einiger Sorgfalt sich grosse, vollkommen ausgebildete Krystalle ziehen; besonders leicht gelingt dies beim Alaun. Noch besser erreicht man denselben Zweck, wenn man in die krystallisirende Flüssigkeit ein langes Haar bringt und die sich darauf absetzenden Kryställchen bis auf eines entfernt, das man dann schwebend in der Lösung aufhängt; dieselbe verdampft allmälig, und der Krystall wächst sehr regelmässig.

Winkelmessung der Krystalle.

(632) Zur Bestimmung der Kantenwinkel benutzt man Instrumente, welche Goniometer genannt werden; das erste, welches in Anwendung kam, ist das Anlegegoniometer, das im vorigen Jahrhundert von dem Künstler Carangeot, welcher für den französischen Krystallographen Romé de l'Isle Krystallmodelle anfertigte, erfunden wurde. Es besteht aus einem getheilten Halbkreise aus Metall $a\,b\,d$,

Fig. 288.



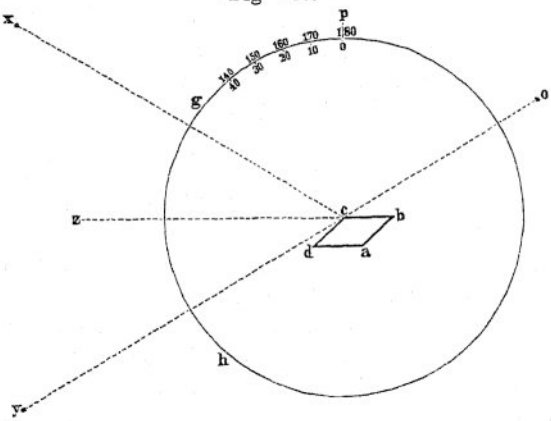
(Fig. 288), auf dem zwei geschlitzte Lineale, km und gh, befestigt sind, welche sich an dem Mittelpunkte c hin und her schieben lassen; gh lässt sich ausserdem noch um c drehen. Eine Linie in der Mitte von km, welche durch c geht, verbindet die Punkte 0^0 und 180^0 der Theilung. Die zugeschärfte Kante von gh geht verlängert ebenfalls durch den Mittelpunkt. Die Krystallkante wird zwischen die Schneiden der Lineale so eingestellt, dass sie normal zu deren Ebene steht, und das Lineal gh dann so weit gedreht, dass dieses und das andere Lineal auf den Krystallflächen fest aufliegen. Der Winkel, welchen dann die Kante gi angiebt, ist der gesuchte.

Die beiden Lineale lassen sich durch die Parallelschiebung beliebig verkürzen, um auch aufgewachsene Krystalle, bei denen wegen benachbarter Krystalle das Anlegen der längeren Schenkel nicht möglich wäre, messen zu können.

(633) Das Anlegegoniometer kann nur zur Messung grösserer und ganz ebener Flächen benutzt werden und giebt dann auch nur annähernde Resultate; um genauere zu erhalten, wendet man das von Wollaston 1809 erfundene Reflexionsgoniometer an, dessen Prin-

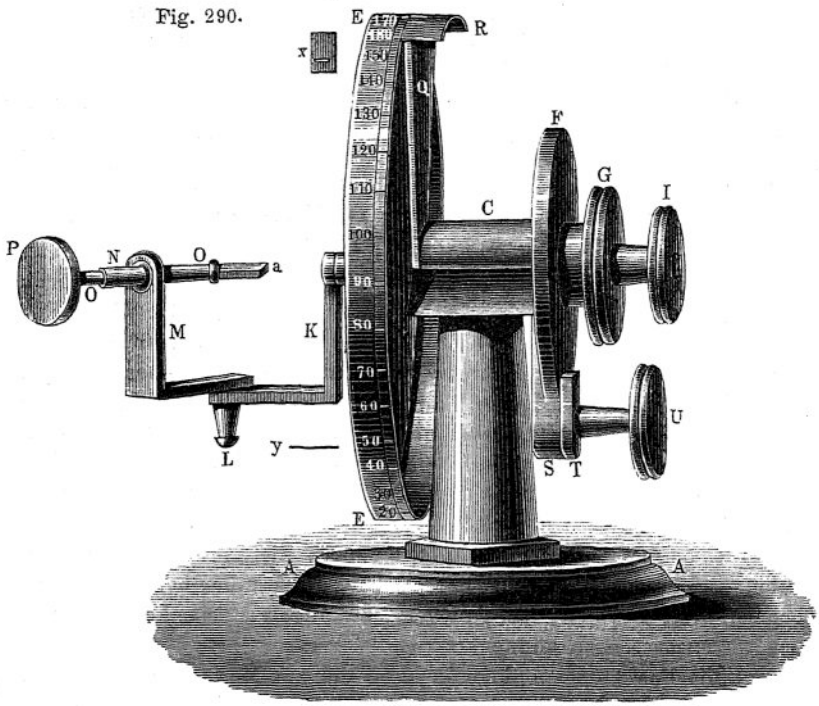
cip das folgende ist. Der getheilte Kreis gh (Fig. 289) hat eine drehbare Achse, auf welcher der Krystall mit dem senkrechten Durchschnitte

Fig. 289.



$abcd$ so befestigt ist, dass die Kante c, deren Neigungswinkel bcd gemessen werden soll, centrirt ist, oder mit ihrer Verlängerung die Mitte des Kreises trifft und justirt ist, oder normal zur Kreisebene steht. Ist nun das Auge des Beobachters in o, so sieht derselbe einen Gegenstand x, etwa eine Fenstersprosse, in der glänzenden Fläche cb gespiegelt. Dreht man nun den Kreis so, dass dc genau in die Lage kommt, in welcher cb

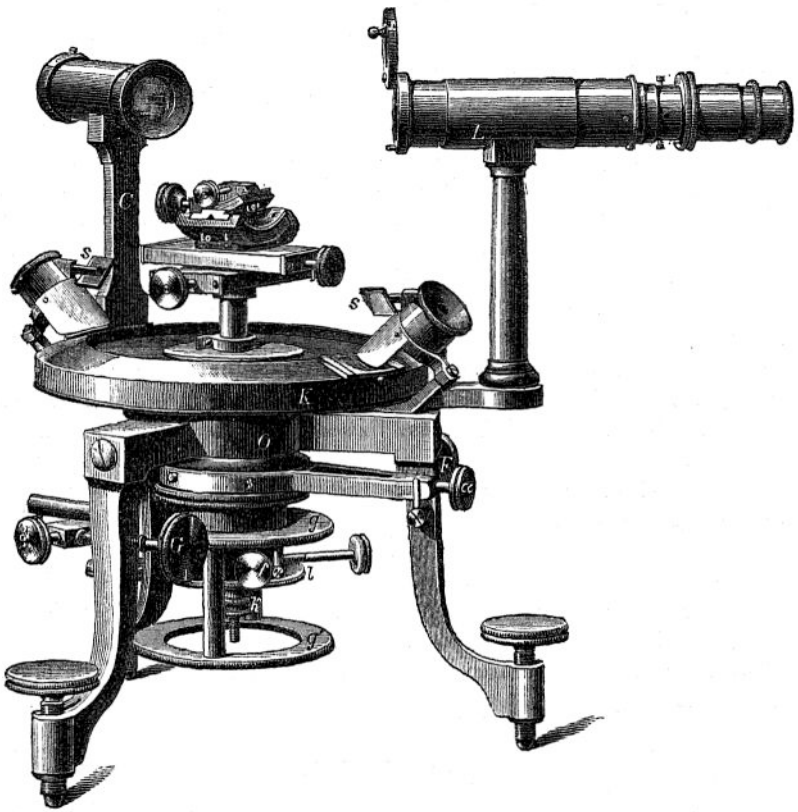
Fig. 290.



war, so ist, wie leicht zu ersehen ist, der Drehungswinkel das Supplement des gesuchten Winkels, oder stand zuerst der Zeiger p bei 0^0

und nach der Drehung bei x^0, so ist der Kantenwinkel $180^0 - x^0$. Eine einfache Form des Reflexionsgoniometers ist in Fig. 290 dargestellt; der Krystall a wird mit etwas Wachs an den Stift OO befestigt, welcher mittelst der Bewegungen L und N so gedreht werden kann, dass die Kante justirt und centrirt wird. Die Schraube G dient dazu, um den Theilkreis E so drehen zu können, dass 180^0 am Nullpunkte des Nonius R steht; dann zieht man die Schraube U an, wodurch der Kreis in seiner Lage befestigt wird. Mittelst I lässt man nun, wie oben an-

Fig. 291.



gegeben ist, eine Fenstersprosse oder eine auf einer Scheibe gezogene schwarze Linie auf der einen Fläche reflectiren, so dass das Bild derselben mit einer in der Richtung des reflectirten Strahles bei y angebrachten Marke sich deckt. Nun löst man wieder die Schraube U und dreht, ohne I zu berühren, die Scheibe G, bis die andere Fläche genau dasselbe thut und liest dann den Stand des Nullpunktes ab.

In neuerer Zeit wendet man, namentlich zu genaueren Messungen, fast ausschliesslich Reflexionsgoniometer mit horizontal stehendem

Theilkreise an, bei welchen die Einstellung mit Hülfe eines Fernrohres geschieht (Fig. 291, a. v. S.). Die Genauigkeit der Ablesung geht bis auf eine bis eine halbe Minute, bei sehr vollkommener Ausführung des Instrumentes bis auf eine Secunde, was indess nur bei vorzüglicher Beschaffenheit der Flächen von Bedeutung sein kann. Der horizontale Theilkreis oder Limbus ruht auf einem Dreifusse und ist mit einer unter ihm befindlichen Handhabe versehen, mit welcher er um die durch seinen Mittelpunkt gehende senkrechte Achse gedreht werden kann. Bei dieser Drehung nimmt er die durch ihn gesteckte Achse mit, so dass sich letztere gleichzeitig mit ihm dreht. Die Achse ist aber auch wieder für sich und unabhängig vom Limbus drehbar. Auf ein an dem oberen Ende derselben angebrachtes Tischchen wird nun der zu messende Krystall mit Wachs so befestigt, dass die betreffende Kante genau in die Verlängerung der Drehungsachse fällt, welche Lage hier durch entsprechende Verschiebungen mehrerer, durch Schrauben bewegbarer sogenannter Schlitten, die die Unterlage des Tischchens bilden, erreicht wird. Das die Spiegelung bewirkende Licht fällt durch ein horizontales Einlass-Fernrohr parallel auf die betreffende Krystallfläche und geht nach der Reflexion durch ein zweites, mit einem Fadenkreuze versehenes, gleichfalls horizontales Fernrohr L (Ocular-Fernrohr), wodurch das Spiegelbild eines an dem Einlass-Fernrohre angebrachten Signales beobachtet wird. Als Signal resp. als Gegenstand, dessen Spiegelbild man beobachten will, dient ein im Einlass-Fernrohre befindliches Fadenkreuz, zweckmässiger ein an dem Ende desselben angebrachter einfacher oder Kreuzspalt in einer Metallplatte, welcher durch eine dahinter gesetzte Lichtflamme erleuchtet wird. Die Einstellung geschieht jedesmal so, dass die Mitte des von der betreffenden Fläche reflectirten Signales mit der Mitte des Fadenkreuzes im Ocular-Fernrohre zusammenfällt. In Fig. 291 befindet sich bei K der von einer schützenden Messinghülle bedeckte Limbus; die Hülle ist nur an zwei Stellen (bei s, s) durchbrochen resp. mit Glasplatten versehen, durch welche hindurch die Ablesung der Winkel mit Hülfe einer Lupe erfolgt.

Physikalische Eigenschaften der Krystalle.

(634) Wie schon früher bemerkt wurde, unterscheiden sich die Krystalle von den amorphen Körpern dadurch, dass sie zwar in parallelen Richtungen ein gleiches physikalisches Verhalten zeigen, dass jedoch dieses Verhalten nach verschiedenen Richtungen im Allgemeinen ein verschiedenes ist. Hierbei folgen aber die Krystalle denselben Gesetzen der Symmetrie, welche auch ihre äussere Form, die ja im Grunde genommen auch nur ein Ausdruck des physikalischen Verhaltens ist, beherrschen. Die physikalischen Eigenschaften der Krystalle stehen also zu der Gestalt derselben in innigster Beziehung.

Eine sehr wichtige Eigenschaft der Krystalle ist die, dass sie sich häufig nach gewissen Richtungen, welche mit den Richtungen bestimmter Krystallflächen zusammenfallen, mehr oder weniger leicht spalten lassen. So ist z. B. das Steinsalz spaltbar nach den Richtungen der Würfelflächen, der Flussspath nach den Flächen des Octaëders. Die Spaltbarkeit ist jedoch bei verschiedenen krystallisirten Körpern sehr verschieden vollkommen; manche, wie z. B. der Quarz, lassen auch gar keine deutliche Spaltbarkeit erkennen. Die Spaltbarkeit ist eine Folge der Verschiedenheit der Cohäsion innerhalb der Masse des Krystalles nach verschiedenen Richtungen. Nach denjenigen Richtungen nämlich, in welchen die Cohäsion (d. i. die zwischen den Molekeln wirkende Anziehungskraft) ihr Minimum erreicht, findet am leichtesten eine Trennung der Theilchen statt, und zwar geschieht diese Trennung in allen parallelen Graden gleich leicht, so dass, wenn in jener Richtung der Krystall zerrissen oder getheilt wird, senkrecht zu derselben eine ebene Trennungsfläche entsteht, welche um so leichter und vollkommener darzustellen ist, je mehr die Cohäsion senkrecht dazu abweicht von derjenigen in anderen Richtungen. Man stellt eine Spaltungsfläche gewöhnlich in der Weise dar, dass man in der Richtung derselben ein Messer auf den Krystall aufsetzt und auf dasselbe einen kurzen Schlag mit einem kleinen Hammer ausführt. Die Spaltbarkeit wird stets nur nach Flächen mit einfachen Indices beobachtet.

(635) Eine hervorragende Bedeutung hinsichtlich der Bestimmung des Systems, welchem ein (durchsichtiger) krystallisirter Körper angehört, besitzt die Untersuchung des optischen Verhaltens desselben, insbesondere der Lichtbrechung resp. der Fortpflanzung des Lichtes in den Krystallen. Es hat sich gezeigt, dass die Krystalle des regulären Systems das Licht einfach brechen, d. h. dass ein in dieselben eintretender Strahl auch beim Austritt daraus noch einfach ist, dass sich also die regulären Krystalle in dieser Beziehung verhalten wie ein amorpher Körper, z. B. Glas. Ganz anders verhalten sich hingegen die Krystalle der übrigen Systeme, indem ein in dieselben eintretender Strahl dabei in zwei verschieden stark abgelenkte Strahlen zerlegt wird, eine Erscheinung, welche man besonders deutlich an dem sogenannten isländischen Doppelspath (Kalkspath) wahrnehmen kann, wenn man durch ein Spaltungsstück desselben etwa eine in einem Kartenblatte befindliche feine Oeffnung, gegen das Licht gehalten, betrachtet. Man sieht dieselbe dann doppelt. Die beiden austretenden Strahlen sind senkrecht zu einander polarisirt. An anderen Krystallen kann man in der Regel die Doppelbrechung, weil sie zu schwach ist, nicht auf diese Weise direct wahrnehmen; man bedient sich dazu der Untersuchung im polarisirten Lichte. Solches erhält man am einfachsten mit Hülfe eines aus isländischem Doppelspathe hergestellten sogenannten Nicol'schen Prismas.

Der Kalkspath gehört dem hexagonalen Krystallsysteme, und zwar der rhomboëdrisch-hemiëdrischen Abtheilung desselben an. Man kann

sich von demselben durch Spaltung leicht ein Rhomboëder herstellen, welches von sechs congruenten Rhomben begrenzt wird. Man bemerkt an demselben zwei dreikantige Ecken, in welchen je drei stumpfe Rhombenwinkel zusammenstossen. Die Verbindungslinie dieser beiden sogenannten Polecken entspricht der Richtung der krystallographischen Hauptachse. Schleift man nun an einem Kalkspathrhomboëder die beiden Polecken so ab, dass sie durch zwei zur Hauptachse senkrechte Flächen abgestumpft erscheinen und blickt durch diese beiden Flächen in der Richtung der Hauptachse nach der erwähnten hellen Oeffnung in dem Kartenblatte, so erscheint dieselbe einfach; hieraus geht hervor, dass ein in der Richtung der Hauptachse durch den Kalkspathkrystall hindurch gehender Strahl einfach gebrochen wird, dass also in dieser Richtung keine Doppelbrechung stattfindet. Diese Richtung bezeichnet man als optische Achse. Die Krystalle des hexagonalen und quadratischen Systems besitzen nun sämmtlich nur eine optische Achse, welche mit der krystallographischen Hauptachse zusammenfällt. Nach ihr findet nur eine einfache Lichtbrechung statt, und zwar gilt dies für Lichtarten jeder beliebigen Wellenlänge. In allen durch die optische Achse gelegten Ebenen findet die Fortpflanzung des Lichtes im Krystalle und damit auch die Doppelbrechung in gleicher Weise statt; die letztere ist um so stärker, je mehr der betreffende Strahl von der Richtung der optischen Achse abweicht, erreicht also ihr Maximum in der dazu senkrechten Richtung. Die Krystalle des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems besitzen zwei optische Achsen. Dieselben liegen im rhombischen Systeme in einer der drei Symmetrieebenen, die Halbirungslinie des von ihnen gebildeten spitzen Winkels, die optische Mittellinie, fällt mit einer krystallographischen Achse zusammen. Der Winkel der optischen Achsen ist hier zwar nicht mehr für Lichtarten verschiedener Farbe resp. Wellenlänge derselbe, indess bleibt die Lage der Mittellinie doch immer durch eine der krystallographischen resp. Symmetrieachsen bestimmt. Die zur Ebene der optischen Achsen senkrechte Richtung, die optische Normale, fällt dann mit einer zweiten Symmetrieachse zusammen. Demnach sind die drei krystallographischen Symmetrieebenen auch in optischer Beziehung Symmetrieebenen. Bei den Krystallen des monoklinen Systems fällt die Ebene der optischen Achsen entweder mit der einzigen krystallographischen Symmetrieebene zusammen, oder sie steht auf derselben senkrecht. Im ersteren Falle muss natürlich auch die optische Mittellinie, welche den spitzen Winkel der optischen Achsen halbirt, in der Symmetrieebene liegen. Da aber hier die Lage der optischen Achsen für die verschiedenen Farben innerhalb der Symmetrieebene unregelmässig variirt, so wechselt dementsprechend auch die Lage der Mittellinie (Dispersion der Mittellinie). Steht die optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, so kann die erste Mittellinie parallel der Symmetrieachse b oder senkrecht dazu verlaufen, je

nachdem die Symmetrieebene den stumpfen oder den spitzen von den optischen Achsen gebildeten Winkel halbirt. Im ersten Falle ist die Symmetrieachse zugleich optische Mittellinie für alle Farben, im zweiten liegt die erste Mittellinie in der Symmetrieebene, hat aber innerhalb derselben für die verschiedenen Farben eine wechselnde Lage. Stets aber entspricht das optische Verhalten genau der Symmetrie des monoklinen Systems. Im triklinen Systeme endlich, welchem in geometrischer Beziehung keine Symmetrieebene zukommt, besitzt die Ebene der optischen Achsen sowie die Mittellinie keine im Voraus bestimmbare, überhaupt keine krystallographisch orientirte Lage. Die Achsen haben für jede Farbe eine andere Lage in verschiedenen Ebenen und zugleich eine andere Mittellinie. Es giebt hier also auch in optischer Beziehung keine Symmetrieebene mehr.

Die Doppelbrechung in den Krystallen der verschiedenen Systeme untersucht man, indem man dünne Platten derselben, welche nach verschiedenen Richtungen geschliffen sind, im parallelen polarisirten Lichte mit Hülfe des sogenannten Orthoskops (zwischen zwei rechtwinklig gekreuzten Nicol'schen Prismen) betrachtet. Die Lage der optischen Achsen bestimmt man aus den sogenannten Achsenbildern, welche man an jenen Platten im convergenten polarisirten Lichte mit Hülfe des Konoskops beobachten kann [1]).

(636) Es ist hier noch zu bemerken, dass häufig auch Krystalle des regulären Systems, welche eigentlich einfachbrechend sein sollten, mehr oder weniger stark doppelbrechend sind; man bezeichnet sie als optisch anomale Krystalle. In seltenen Fällen, in denen diese Doppelbrechung nur an einzelnen Stellen des Krystalles wahrnehmbar ist, liegt dieselbe in einem Spannungszustande begründet, welcher auf die Gegenwart fremder, von dem Krystalle bei seinem Wachsthume eingeschlossener Körper zurückzuführen ist. In den einfachbrechenden Diamantkrystallen finden sich z. B. manchmal fremde, während der Bildung eingeschlossene Körper (Krystalle anderer Mineralien) umgeben von einer Zone, in welcher der Diamant deutliche Doppelbrechung zeigt. Einen anderen Fall optischer Anomalie bieten gewisse regulär krystallisirende Salze dar, wenn ihre Krystalle ein anderes, mit dem ersten isomorphes Salz beigemischt enthalten. Bei solchen Krystallen, welche aus Molekeln zweier Salze von sehr ähnlichen, jedoch nicht genau gleichen Dimensionen aufgebaut sind, erscheint es wohl möglich, dass durch diese moleculare Inhomogenität dauernde Spannungen des ganzen Gebildes zu Stande kommen. Man hat beobachtet, dass die Krystalle der verschiedenen Alaune vollkommen einfachbrechend sind, wenn sie chemisch rein sind, d. h. nur aus einem dieser Salze bestehen, während die isomorphen Mischungen auch bei einem geringen Gehalte eines zweiten Alauns doppelbrechend sind.

---

[1]) Näheres hierüber findet man in H. Baumhauer, „Das Reich der Krystalle", Leipzig, oder in P. Groth, „Physikalische Krystallographie", ebenda.

(637) Eine sehr wichtige optische Eigenschaft gewisser Krystalle ist noch die sogenannte Circularpolarisation, d. i. das Vermögen, die Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes zu drehen. Die circularpolarisirenden Krystalle gehören entweder dem regulären Systeme an, sind also einfachbrechend, oder dem quadratischen oder hexagonalen Systeme, d. h. sie besitzen eine optische Achse. Ein Beispiel der ersten Art liefert das chlorsaure Natrium, ein solches der zweiten der hexagonale Quarz. Beim chlorsauren Natrium findet die Circularpolarisation in jeder Richtung des Krystalles gleich stark statt, beim Quarz in der Richtung der optischen Achse am stärksten, während sie in der Richtung senkrecht zur Hauptachse gleich Null ist. Die Stärke der Drehung wächst mit der Dicke der vom Lichte durchlaufenen Schicht des Krystalles. Von jeder circularpolarisirenden krystallisirten Substanz giebt es aber zwei optisch entgegengesetzte Modificationen mit gleich grossem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen (rechts- und linksdrehende Krystalle). Dieser Gegensatz findet sich meist auch in der Krystallform ausgeprägt, indem beiderlei Krystalle zwar dieselben Flächen, aber, so weit dies möglich, in entgegengesetzter Anordnung aufweisen, und zwar so, dass sich ein rechtsdrehender Krystall zu dem entsprechenden linksdrehenden etwa verhält wie die rechte Hand zur linken; beide können durch keinerlei Drehung in vollkommen parallele Lage gebracht werden. Man bezeichnet solche Krystalle als enantiomorph. Die Enantiomorphie ist die Folge einer hemiëdrischen oder tetartoëdrischen Ausbildung. Ein sehr schönes Beispiel hierfür liefern die „rechten“ und „linken“ Quarzkrystalle. Es ist jedoch zu bemerken, dass die etwaige Enantiomorphie der Krystalle nicht nothwendig mit Circularpolarisation verbunden ist.

(638) Wie schon erwähnt, zeigen diejenigen Krystalle, welche hemimorph sind (d. h. an beiden Enden einer Symmetrieachse ungleichartige Flächen darbieten) die Erscheinung der Pyroëlektricität. Dieselbe besteht darin, dass solche Krystalle beim Erwärmen (resp. Abkühlen) beide Arten der Elektricität zeigen, und zwar vertheilt auf die beiden ungleich ausgebildeten Enden. Die Pyroëlektricität wurde zuerst am hexagonalen Turmalin beobachtet; seine Krystalle erweisen sich, entsprechend ihrer nach der Hauptachse hemimorphen Ausbildung, beim Erwärmen an den beiden Enden dieser Achse entgegengesetzt (polarisch-) elektrisch. Um die Vertheilung der auf der Oberfläche eines pyroëlektrischen Krystalles angesammelten Elektricität zu bestimmen, erwärmt man den Krystall und bestäubt ihn, wenn darauf die regelmässige Abkühlung begonnen, mit einem feinen, aus Schwefel und Mennige gemischten Pulver mittelst eines, einem Blasebalge ähnlichen „Bestäubers“, welcher durch ein engmaschiges Sieb von Baumwolle geschlossen ist. Beim Durchgange durch das Sieb wird der Schwefel negativ elektrisch und setzt sich daher auf die positiv elektrischen, die positiv elektrisch werdende Mennige auf die negativ

elektrischen Oberflächentheile des Krystalles, so dass jene gelb, diese roth erscheinen. Die Pyroëlektricität kann nach dem Gesagten dazu verwendet werden, um gewisse entgegengesetzte ungleichwerthige Richtungen in einem Krystalle zu erkennen und zur Anschauung zu bringen.

(639) So wichtig die Spaltbarkeit der Krystalle, sowie deren optische und pyroëlektrische Eigenschaften sind, wenn es sich darum handelt, die Symmetrieverhältnisse der Krystalle zu ermitteln, so reichen sie doch bei Weitem nicht für alle Fälle aus. Einmal sind dieselben nicht bei allen Krystallen zu beobachten, da es Krystalle giebt, welche keine Spaltbarkeit erkennen lassen, ferner solche, welche wegen ihrer Undurchsichtigkeit die optische Untersuchung ausschliessen oder wegen ihres elektrischen Leitungsvermögens nicht pyroelektrisch erregt werden, andererseits hängt auch die Spaltbarkeit und das optische Verhalten der Krystalle mit einer etwaigen hemiëdrischen, hemimorphen oder tetartoëdrischen Ausbildung derselben nicht so eng zusammen, dass man in allen Fällen die letztere aus den beiden genannten Eigenschaften mit Sicherheit erkennen könnte. Eine solche allgemeine Bedeutung für die Ermittelung der Symmetrieverhältnisse kommt aber einer in neuerer Zeit vielfach angewandten Untersuchungsmethode zu, welche darauf beruht, dass man die Krystalle der lösenden oder zersetzenden, im Allgemeinen angreifenden Einwirkung von Flüssigkeiten (resp. Gasen) aussetzt (Aetzmethode). Durch den kurz dauernden Angriff einer solchen ätzend wirkenden Substanz werden auf den einzelnen Krystallflächen zahlreiche, mikroskopisch kleine Vertiefungen hervorgerufen, welche unter einander parallel liegen und im Falle bester Ausbildung von ebenen Flächen begrenzt werden. Man bezeichnet sie als Aetzfiguren. Die Bildung der Aetzfiguren beruht darauf, dass die betreffende Krystallfläche nicht gleichmässig, sondern zunächst nur an gewissen Punkten von der lösend oder zersetzend wirkenden Flüssigkeit (oder dem Dampfe), dem Aetzmittel, angegriffen wird, und dass die Auflösung von diesen Punkten aus nach verschiedenen Richtungen mit ungleicher Geschwindigkeit fortschreitet. Bei fortgesetzter Einwirkung des Aetzmittels vergrössern sich die Aetzfiguren, wobei ihre Deutlichkeit abnimmt; gleichzeitig entstehen neue Vertiefungen, und die Fläche wird bald uneben und rauh. Unterbricht man aber die Aetzung zur rechten Zeit, so sind die Aetzfiguren meist von grosser Regelmässigkeit und Schärfe und gewähren, unter dem Mikroskope betrachtet, einen hübschen Anblick.

Geht man von je einem Punkte der verschiedenen Flächen eines Krystalles aus, von welchem die Auflösung desselben ihren Anfang nehmen soll, so lässt sich erwarten, dass die Geschwindigkeit, womit die Lösung nach verschiedenen Richtungen fortschreitet, auf gleichartigen Flächen gleich, auf verschiedenartigen aber verschieden sein werde. In Folge dessen werden die Aetzfiguren gleichartiger Flächen eines Krystalles die nämliche, diejenigen verschiedenartiger Flächen

aber eine abweichende Gestalt besitzen. Die Form der Aetzfiguren hängt indess auch von der Natur des angewandten Aetzmittels ab, indem gleichartige Flächen, mit verschiedenartigen Aetzmitteln behandelt, ungleich geformte Aetzfiguren liefern. Immer aber stimmen dieselben nach Gestalt und Lage mit der Symmetrie der sie tragenden Fläche überein und dies gilt nicht nur für holoëdrische, sondern auch für hemiëdrische etc. Krystalle, so dass die Aetzfiguren ein vorzügliches Mittel abgeben, in jedem einzelnen Falle nicht nur das Krystallsystem, sondern auch das etwaige Vorhandensein einer derartigen theilflächigen, weniger symmetrischen Entwickelung der Krystallform zu erkennen.

Aetzt man eine Würfelfläche von Steinsalz mit Wasser, so beobachtet man darauf quadratisch begrenzte Aetzfiguren, welche vierseitige, vertiefte Pyramiden darstellen. Die quadratischen Umrisslinien gehen den Seiten der Würfelfläche parallel und die Pyramiden besitzen denselben Symmetriegrad wie diese Fläche selbst [1]). Aetzt man die Basisfläche (parallel den Achsen a und b) des rhombischen Topases mit geschmolzenem Aetzkali, so entstehen darauf Aetzfiguren von der Gestalt einer rhombischen Pyramide, welche auch hinsichtlich ihrer Lage genau der Symmetrie der sie tragenden Fläche entsprechen. Die Basis des triklinen Albits liefert beim Aetzen mit Flusssäure Aetzfiguren, welche, wie die Basisfläche selbst, gänzlich unsymmetrisch sind. Weitere Beispiele werden später Erwähnung finden. Es sei nur noch bemerkt, dass die Zwillingskrystalle nach dem Aetzen ihre Zusammensetzung aus zwei oder mehreren Individuen besonders deutlich zu erkennen geben, da die Aetzfiguren auf den gleichnamigen Flächen der einzelnen zwillingsgemäss verbundenen Krystalle eine unter sich verschiedene Lage haben müssen, was dann besonders deutlich hervortritt, wenn solche Flächen in ein Niveau fallen.

(640) In Bezug auf die Wärmeleitung verhalten sich die Krystalle der verschiedenen Systeme, entsprechend ihren ungleichen Symmetrieverhältnissen, verschieden. Während diejenigen des regulären Systems in allen Richtungen gleiches Wärmeleitungsvermögen besitzen, ist dieses bei den optisch einachsigen (quadratischen und hexagonalen) Krystallen in der Richtung der Hauptachse am grössten oder am kleinsten, nimmt von da an nach allen Seiten gleichmässig ab oder zu, und ist am kleinsten resp. grössten in allen Richtungen senkrecht zu jener Achse. Bei den optisch zweiachsigen Krystallen (des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems) findet die Wärmeleitung

[1]) Die Symmetrie einer Krystallfläche richtet sich nach der Zahl und Art der in ihr liegenden Symmetrielinien. Eine Krystallfläche ist nach einer in ihr liegenden Linie symmetrisch, wenn durch diese Linie und senkrecht zur Fläche eine Symmetrieebene des ganzen Krystalles geht. Die Symmetrielinie theilt die Fläche in zwei Hälften, welche sich zu einander verhalten wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde. Es giebt Krystallflächen, welche entsprechend der Symmetrie des betreffenden Krystalles mehrere oder nur eine oder endlich gar keine Symmetrielinie besitzen.

in verschiedenen Richtungen ebenfalls verschieden schnell statt; diejenige, welche dem Maximum und diejenige, welche dem Minimum des Leitungsvermögens entspricht, stehen senkrecht zu einander; normal zu beiden ist das Leitungsvermögen ein zwischenliegendes. Die Wärmeleitungsfähigkeit in beliebigen anderen Richtungen entspricht den Radien eines dreiachsigen Ellipsoids, dessen Achsen jene drei Richtungen resp. Grössen bilden. Bei den rhombischen Krystallen fallen die drei Achsen dieses Ellipsoids mit den drei krystallographischen Achsen zusammen, bei den monoklinen ist nur die Achse b eine solche jenes Ellipsoids, während bei den triklinen keinerlei Gesetzmässigkeit in dieser Beziehung stattfindet.

Auch der lineare Ausdehnungscoëfficient ist bei den regulären Krystallen in allen Richtungen der gleiche. Deshalb sind die Winkel, unter welchen deren Flächen zusammenstossen, von der Temperatur des Krystalles unabhängig. Bei den optisch einachsigen Krystallen ist die Richtung, in welche das Maximum oder Minimum der Wärmeleitung fällt, d. h. die Hauptachse, auch diejenige der grössten oder kleinsten Ausdehnung durch die Wärme. Auch die optisch zweiachsigen Krystalle verhalten sich gegenüber der thermischen Ausdehnung ganz ähnlich wie hinsichtlich der Wärmeleitung. Aus dem Gesagten folgt, dass die Winkel der nicht regulären Krystalle mit dem Wechsel der Temperatur gewissen, wenn auch sehr kleinen, Schwankungen unterliegen müssen, welche jedoch nie derart sein können, dass der betreffende Krystall dadurch die Symmetrieverhältnisse eines anderen Systems, als welchem er ursprünglich angehörte, annehmen würde.

Reguläres System.

(641) Die holoëdrischen Formen dieses Systems sind durch drei Hauptsymmetrieebenen, welche sich alle unter rechtem Winkel schneiden, und durch sechs secundäre oder gewöhnliche Symmetrieebenen charakterisirt, welche sich unter dem Winkel von 60^0 schneiden. Die drei Hauptsymmetrieachsen sind als krystallographische Achsen gewählt, sie sind daher alle gleich und stehen zu einander senkrecht. Je zwei krystallographische Achsen liegen in einer Hauptsymmetrieebene (Achsenebene).

Die Grundform dieses Systems ist das von acht gleichseitigen Dreiecken umschlossene Octaëder oder der Achtflächner (Fig. 292, a. f. S.); jede seiner Flächen schneidet die drei Achsen in derselben Entfernung vom Mittelpunkte, weshalb man es mit $a:a:a$ $\{111\}$, oder abgekürzt O bezeichnet. In Octaëdern krystallisiren z. B. Magneteisen, Spinell und Quecksilber.

Die nächste einfache Form ist das Hexaëder oder der Würfel (Fig. 293, a. f. S.), bei welchem jede Achse die Mittelpunkte je zweier parallelen Flächen verbindet und mit den anderen Flächen parallel

läuft; sein Zeichen ist daher $\infty a : a : \infty a$ $\{100\}$ oder $\infty O \infty$. Die Flächen des Würfels gehen paarweise einer Hauptsymmetrieebene parallel. Die Combinationen desselben mit dem Octaëder sind schon oben besprochen worden (Fig. 270 bis 272); dieselben zeigen, dass der Würfel entsteht, wenn man die Octaëderecken genügend gerade abstumpft und umgekehrt. Die Würfelform zeigen Kochsalz, Flussspath u. a. In Combinationen von Octaëder und Würfel erscheinen z. B. Bleiglanz und Silberglanz, der Mittelkrystall (Fig. 271) kommt ebenfalls häufig beim Bleiglanz vor.

Fig. 292.

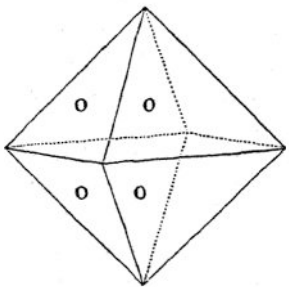


Fig. 293.

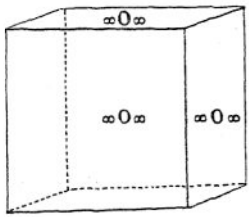
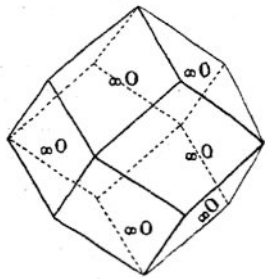


Fig. 294.



Das von zwölf congruenten Rhomben umschlossene Dodekaëder oder der Zwölfflächner (Fig. 294) hat das Zeichen $a : a : \infty a$ $\{110\}$ oder ∞O, da jede seiner Flächen zwei Achsen gleich weit vom Mittelpunkte schneidet und parallel mit der dritten ist. Die Flächen des

Fig. 295.

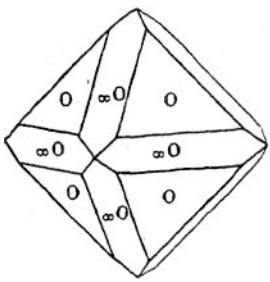


Fig. 296.

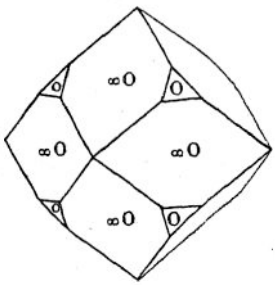
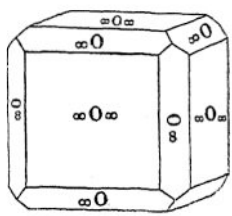


Fig. 297.



Dodekaëders gehen paarweise einer gewöhnlichen Symmetrieebene parallel. Es stumpft die Kanten des Octaëders gerade ab, wie Fig. 295 zeigt, während, wenn das Dodekaëder vorherrscht, das Octaëder dessen dreikantige Ecken abstumpft (Fig. 296). Eine Combination des vorherrschenden Würfels mit dem Dodekaëder ist in Fig. 297 dargestellt; andererseits stumpft der Würfel die sechs vierkantigen Ecken des vorherrschenden Dodekaëders gerade ab. Das Dodekaëder für sich findet sich beim Granat und beim Phosphor; in Combination mit dem Würfel beim Kupfer, mit dem Octaëder beim Magneteisenerz (Fig. 295).

(642) Die im Vorhergehenden besprochenen, einfachen Formen sind einzig in ihrer Art, während die anderen Formen des regulären Systems in verschiedenen Modificationen existiren können. Von diesen sind zunächst die Ikositetraëder oder Vierundzwanzigflächner zu erwähnen, deren Zeichen $a:ma:ma\ \{hkk\}$ oder mOm ist, welches bedeutet, dass, wenn eine Fläche eine Achse in der Entfernung a schneidet, sie bei hinreichender Verlängerung die beiden anderen Achsen in einer davon verschiedenen, aber unter sich gleichen Entfernung ma treffen würde, wobei m eine einfache ganze oder gebrochene Zahl, grösser als 1 ist. Gewöhnlich kommen vor die Formen: $a:2a:2a\ \{211\}$ oder $2O2$ (Fig. 298) und $a:3a:3a\ \{311\}$ oder $3O3$ (Fig. 299), seltener die Form $a:{}^3/_2a:{}^3/_2a\ \{322\} = {}^3/_2O{}^3/_2$.

Die Form $2O2$ kommt für sich am Granat vor, bei demselben Minerale häufig auch in Combination mit dem Dodekaëder, dessen 24 Kanten sie gerade abstumpft (Fig. 300). Am Analcim erscheint

Fig. 298.

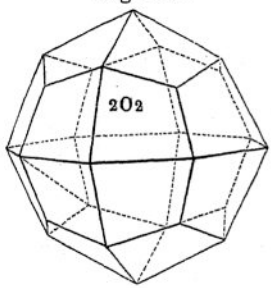


Fig. 299.

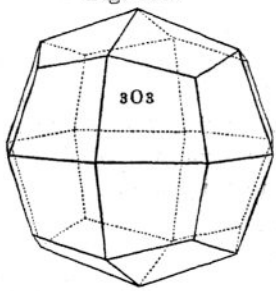
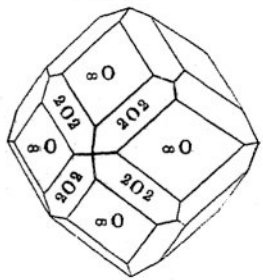


Fig. 300.



$2O2$ für sich und in Combination mit dem Würfel, indem es die Ecken des vorherrschenden Würfels dreiflächig zuspitzt; herrscht hingegen das Ikositetraëder vor, so stumpft der Würfel die sechs gleichkantig-vierkantigen Ecken desselben gerade ab.

Die Triakisoctaëder, Pyramidenoctaëder oder Dreimalachtflächner sind durch das Zeichen $a:a:ma\ \{hhl\}$ oder mO bestimmt; am häufigsten kommt die Form $2O\ \{221\}$ vor (Fig. 301, a. f. S.), aber nur selten für sich, sondern gewöhnlich in Combination, z. B. am Bleiglanz mit O, dessen zwölf Kanten zuschärfend.

Die Tetrakishexaëder, Pyramidenwürfel oder Viermalsechsflächner bezeichnet man mit $a:na:\infty a\ \{hk0\}$ oder ∞On; die gewöhnlichste Form ist $\infty O2 = 2O\infty\ \{210\}$ (Fig. 302, a. f. S.), welche am Golde und Kupfer auftritt. Eine Combination des Würfels mit dem Tetrakishexaëder $3O\infty\ \{310\}$, wobei letzteres die Kanten von $\infty O\infty$ zuschärft, zeigt Fig. 303; sie ist häufig am Flussspath zu beobachten.

Die Namen Pyramidenoctaëder und Pyramidenwürfel deuten an, dass diese Formen gleichsam als ein Octaëder resp. ein Würfel betrachtet werden können, auf dessen Flächen je eine flache drei- resp. vierseitige gerade Pyramide aufgesetzt ist.

(643) Die letzte holoëdrische Form des regulären Systems bilden die Hexakisoctaëder oder Achtundvierzigflächner, die man mit $a:ma:na$, $\{hkl\}$ oder mOn bezeichnet. Ihre Flächen schneiden also eine Achse in der einfachen, eine zweite in der $m$fachen und die dritte in der $n$fachen Entfernung vom Mittelpunkte. Die häufigsten hierhin gehörigen Formen sind $3\,O\,{}^3/_2$ {321} (Fig. 304) und $4\,O\,2$ {421},

Fig. 301.

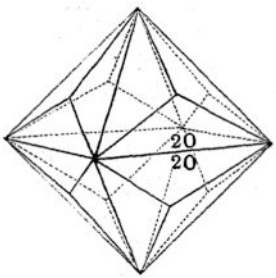


Fig. 302.

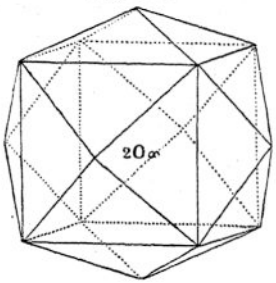
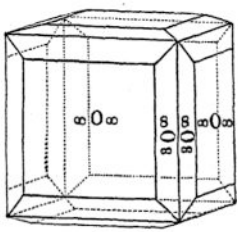


Fig. 303.



doch kommen sie gewöhnlich in Combinationen vor; die erstere findet sich oft beim Granat, die Kanten von ∞O zuschärfend, resp. die Combinationskanten $\infty O:2O2$ (Fig. 300) abstumpfend, die letztere allein oder in Combination mit dem Würfel, dessen Ecken sechsflächig zuspitzend, beim Flussspath (Fig. 305).

Fig. 304.

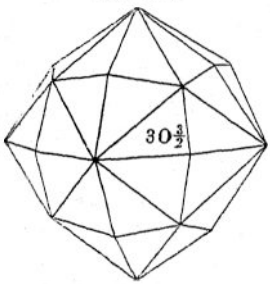
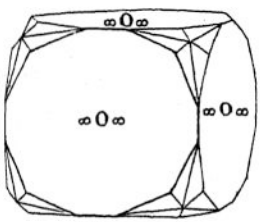


Fig. 305.



Der Achtundvierzigflächner mOn ist die complicirteste holoëdrische Form des regulären Systems und stellt den allgemeinen Fall einer regulären Form dar; die übrigen sechs Gestalten sind gleichsam nur specielle Fälle, in welchen die Coëfficienten m und n einander gleich werden oder bestimmte Grenzwerthe $(1, \infty)$ erreichen. Die Beziehungen der regulären Krystallformen werden deshalb am klarsten erkannt, wenn man von mOn ausgeht und das Resultat einer Werthveränderung von m und n ins Auge fasst. Diese Coëfficienten können zwischen 1 und ∞ schwanken, vorausgesetzt, dass die betreffende Zahl eine rationale ist. Je näher zunächst einer von ihnen, etwa n, der Einheit kommt, um so mehr nähert sich das Hexakisoctaëder einem

Triakisoctaëder; geschieht dasselbe zugleich mit m, so findet eine Annäherung an das Octaëder statt. Wird $m = n = 1$, so erhalten wir die letztere Form. Je mehr m sich n nähert, wobei beide aber > 1 bleiben, um so mehr ähnelt das Hexakisoctaëder einem Ikositetraëder; ein solches resultirt, sobald $m = n$ geworden ist. Steigt der Werth von m bis ∞, so geht das Hexakisoctaëder über in ein Tetrakishexaëder, findet dasselbe zugleich für n statt, so geht schliesslich der Würfel hervor. Wächst endlich m bis ∞, während n auf die Einheit herabsinkt, so gelangen wir zum Dodekaëder. Da hiermit alle möglichen Fälle der Flächenlage erschöpft sind, so folgt, dass ausser den genannten sieben holoëdrischen Formen im regulären Systeme keine weiteren existiren können.

Hemiëdrische Formen des regulären Systems.

(644) Es giebt im regulären Systeme drei Gesetze, nach welchen eine Bildung hemiëdrischer Formen stattfinden kann, man unterscheidet hiernach die tetraëdrische, die pentagondodekaëdrische und die gyroëdrische Hemiëdrie.

Bei der tetraëdrischen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den abwechselnden Octanten, d. i. in den, von den drei sich schneidenden Hauptsymmetrieebenen gebildeten Räumen liegen. Je nachdem die eine oder die andere Hälfte der Flächen ausfällt, entstehen zwei hemiëdrische Formen, welche sich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem die eine gegen die andere (complementäre) um eine Achse um 90^0 gedreht ist. Bei dieser Hemiëdrie erfahren der Würfel, das Rhombendodekaëder und das Tetrakishexaëder äusserlich keine Veränderung, da ihre Flächen zugleich in zwei oder mehr benachbarten Octanten liegen; dieselben gehören also den beiden hemiëdrischen Formen zugleich an, d. h. die letzteren fallen zu einer Form zusammen. Indess lassen hier wie bei sämmtlichen Hemiëdrien auch die Flächen der holoëdrisch bleibenden Formen in gewissen Erscheinungen, z. B. den Aetzfiguren, deutlich die Symmetrieverhältnisse der betreffenden Hemiëdrie erkennen; sie sind daher also in Wirklichkeit gleichfalls als hemiëdrisch zu betrachten.

Das Tetraëder oder der Vierflächner entsteht, wie schon früher erwähnt, dadurch, dass vier abwechselnde Flächen des Octaëders sich stärker ausdehnen, während die vier anderen verschwinden. Das Zeichen des Tetraëders ist $\frac{O}{2}$; da dasselbe in zwei verschiedenen Stellungen auftreten kann (vergl. S. 864), so unterscheidet man dieselben durch die Zeichen $+$, Fig. 275 und $-$, Fig. 277. Das Tetraëder wird umschlossen von vier gleichseitigen Dreiecken, der kleinsten möglichen Flächenzahl einer geschlossenen Form. Es ist, wie sämmt-

liche Gestalten dieser Hemiëdrie, nicht mehr symmetrisch nach den Hauptsymmetrieebenen, wohl aber noch nach den gewöhnlichen Sym-

Fig. 306.

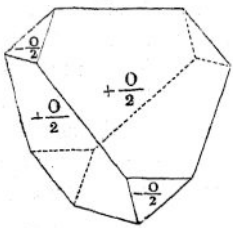


Fig. 307.

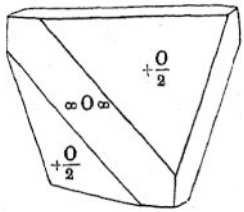
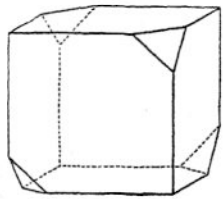
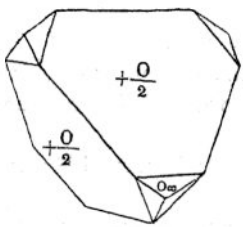


Fig. 308.



metrieebenen. Fig. 306 ist eine Combination der beiden entgegengesetzten Tetraëder; Fig. 307 und 308 solche des positiven Tetraëders mit dem Würfel, und Fig. 309 stellt ein solches Tetraëder dar, an dem die Dodekaëderflächen als dreiflächige Zuspitzungen der Ecken auftreten.

Fig. 309.



Tetraëder finden sich schön ausgebildet beim Fahlerz; die Combination von zwei Tetraëdern kommt häufig bei der Zinkblende und beim Boracit vor, und zwar im Gleichgewichte, so dass die Krystalle wie Octaëder aussehen, von denen sie sich aber dadurch unterscheiden, dass vier Flächen matt und vier glänzend sind (siehe unten die Bemerkung über Boracit). Die Combination Fig. 309 erscheint häufig am Fahlerz.

Fig. 310.

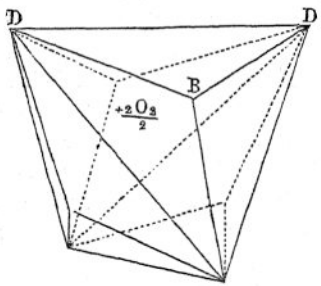
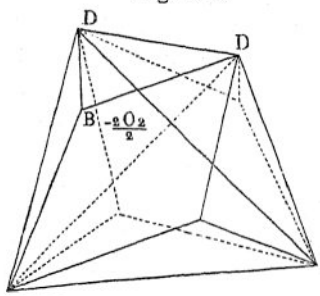


Fig. 311.



Das Triakistetraëder oder der Dreimalvierflächner leitet sich aus dem Ikositetraëder ab und existirt deshalb ebenfalls in verschiedenen Modificationen, deren Zeichen $\frac{mOm}{2}$ ist; jede derselben kann in der + - und — -Stellung auftreten (Fig. 310 und 311). Diese Form kommt gewöhnlich nur in Combinationen vor, doch auch selbstständig, wie $+\frac{2O2}{2}$ beim Fahlerz.

Die Triakisoctaëder gehen über in die Deltoïddodekaëder, welche das Zeichen $\frac{mO}{2}$ haben, dem ebenfalls nach der Stellung + oder — vorgesetzt wird (Fig. 312 und 313). Die Deltoïddodekaëder finden sich nur untergeordnet in Combinationen, so beim Fahlerz.

Fig. 312.

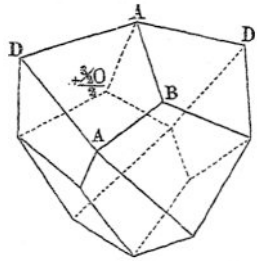
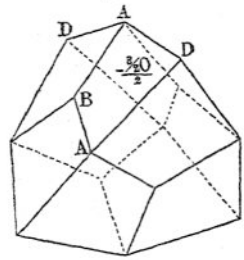


Fig. 313.



Aus den Hexakisoctaëdern mOn entstehen in Folge der tetraëdrischen Hemiëdrie die Hexakistetraëder $\pm\frac{mOn}{2}$ (Fig. 314 u. 315), welche gewöhnlich nur in Combinationen vorkommen, wie beim Fahlerz und Boracit, aber auch selbstständig, wie $+\frac{3O^{3/2}}{2}$ beim Diamant.

Fig. 314.

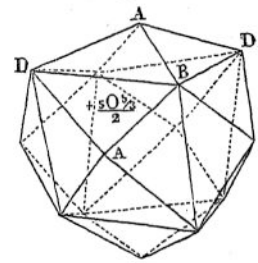
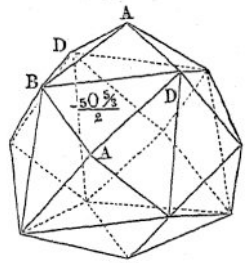


Fig. 315.



(645) Der mehrfach erwähnte Boracit bietet in der ganzen Entwickelung seiner Krystallformen ein ausgezeichnetes Beispiel für die tetraëdrische Hemiëdrie. Wegen seiner hierdurch ausgesprochenen Zugehörigkeit zum regulären Systeme müsste er einfache Lichtbrechung zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegentheil sind die Boracitkrystalle stark doppelbrechend und erweisen sich als optisch zweiachsig; sie verhalten sich in optischer Beziehung wie Krystalle des rhombischen Systems. Ja, die äusserlich einfach und regulär erscheinenden Krystalle stellen sich bei genauerer Prüfung, wobei das optische Verhalten nach verschiedenen Richtungen, sowie die Gestalt der Aetzfiguren auf den verschiedenen Flächen hauptsächlich in Betracht kommt, als complicirt zusammengesetzte Zwillingskrystalle dar,

welche aus mehreren rhombischen Individuen in der Weise zusammengesetzt sind, dass die Zwillingsebenen den äusseren (scheinbaren) Dodekaëderflächen parallel gehen. Dies ist nur dadurch möglich, dass die Winkelverhältnisse der rhombischen Einzelkrystalle denen eines regulären Krystalles so ausserordentlich nahe stehen, dass sie selbst durch genaue Messungen von letzteren nicht unterschieden werden können. Das Merkwürdigste ist nun, dass die bei gewöhnlicher Temperatur doppelbrechenden Krystalle beim Erhitzen auf 265° C. plötzlich ihre Doppelbrechung verlieren und sich in einfach brechende Krystalle verwandeln, wobei zugleich der complicirte Aufbau aus mehreren Individuen verschwindet, da bei dem nun regulären tetraëdrischen Boracit eine Zwillingsbildung nach ∞O (entsprechend den gewöhnlichen Symmetrieebenen) nicht möglich ist. Was die Boracitkrystalle bei gewöhnlicher Temperatur äusserlich zu sein scheinen, nämlich einfache reguläre Krystalle, das werden sie in Wirklichkeit erst bei 265°. Beim Erkalten unter diese Temperatur tritt wieder das Umgekehrte ein, die Krystalle werden wieder zu doppelbrechenden rhombischen Zwillingskrystallen. Man erklärt dieses Verhalten dadurch, dass man annimmt, die Substanz des Boracits sei dimorph (zweigestaltig), nämlich regulär bei einer Temperatur über 265° und rhombisch unter 265°. Krystalle dieser Art, welche, in Wirklichkeit einem weniger symmetrischen Systeme angehörend, durch ihre Winkelverhältnisse und Zwillingsbildung die Symmetrie eines regelmässigeren Systems gleichsam nachahmen, bezeichnet man als mimetische. — Der Boracit ist deutlich pyroëlektrisch, indem beim Abkühlen seiner erwärmten Krystalle die Flächen $+\frac{O}{2}$ positiv, die Flächen $-\frac{O}{2}$ negativ elektrisch werden. Aehnlich verhält sich die Zinkblende. Es beruht dies darauf, dass die beiden Richtungen von einer positiven nach der parallelen negativen Tetraëderfläche und umgekehrt innerhalb des Krystalles nicht mehr, wie es beim holoëdrischen Octaëder der Fall ist, gleichwerthig sind, dass also nach einer solchen Richtung eine Art von Hemimorphismus stattfindet. Eine ähnliche Bedeutung besitzt diese Richtung für die aus rhombischen Einzelindividuen bestehenden, mimetischen Boracitkrystalle, was auf einen Hemimorphismus der Einzelkrystalle zurückzuführen ist.

(646) Bei der pentagondodekaëdrischen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den abwechselnden, von den sechs gewöhnlichen Symmetrieebenen (parallel den Dodekaëderflächen) gebildeten Räumen liegen, während die übrigen sich stärker ausdehnen. Solcher Räume giebt es 24, zwölf behalten demnach ihre Flächen bei. Bei dieser Art der Hemiëdrie bleiben äusserlich unverändert das Octaëder, der Würfel und das Dodekaëder, ferner die Triakisoctaëder und Ikositetraëder. Verändert werden also nur die Tetrakishexaëder und Hexakisoctaëder. Während die Hauptsymmetrieebenen für die hier ent-

stehenden hemiëdrischen Formen ihre Bedeutung als solche behalten, verlieren diese Bedeutung die gewöhnlichen Symmetrieebenen. Die betreffenden Formen sind also noch symmetrisch nach den Flächen des Würfels, unsymmetrisch nach den Flächen des Dodekaëders. Aus einem Tetrakishexaëder oder Pyramidenwürfel entstehen je zwei, ein positives und ein negatives Pentagondodekaëder, $\pm \frac{\infty On}{2}$, welche von zwölf symmetrischen Fünfecken umschlossen werden und sich nur durch ihre Stellung unterscheiden (Fig. 316 und 317). Am häufigsten ist $\frac{\infty O2}{2}$ $\left(= \frac{2O\infty}{2}\right)$, welche Form wegen ihres gewöhnlichen Vorkommens am Pyrit (Schwefelkies) auch als Pyritoëder bezeichnet wird und in den genannten Figuren in beiden Stellungen abgebildet ist. Tritt, was gleichfalls beim Pyrit häufig der Fall, der Würfel hinzu, so

Fig. 316.

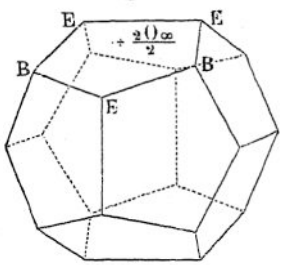


Fig. 317.

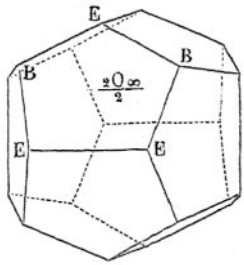
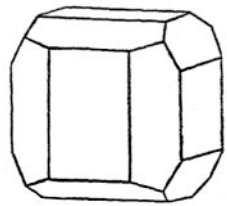


Fig. 318.



stumpft er die sechs längeren, den Würfelkanten parallelen Kanten gerade ab (Fig. 318), während das Octaëder die dreiflächigen, gleichkantigen Ecken *B* (Fig. 316) des Pyritoëders abstumpft.

Wird bei $\frac{\infty On}{2}$ der Coëfficient $n = \infty$, so geht das Pentagondodekaëder in den Würfel $\infty O\infty$ über. Letzterer unterscheidet sich dann zwar äusserlich nicht von dem bei einem holoëdrischen Krystalle auftretenden, in der That ist er aber doch, wie schon früher hervorgehoben, wesentlich davon verschieden. Seine Flächen zeigen in gewissen physikalischen Erscheinungen die Symmetrieverhältnisse der pyritoëdrischen Hemiëdrie. Die Aetzfiguren sind symmetrisch nach den Mittellinien, nicht aber mehr nach den Diagonalen der Würfelflächen. Zeigen die Flächen eine Streifung, so lässt auch diese den hemiëdrischen Charakter der scheinbar holoëdrischen Form erkennen. So sind die Würfel des Schwefelkieses meist nach den abwechselnden Kanten, entsprechend den längeren Kanten des Pyritoëders $\frac{\infty O2}{2}$ gestreift. Eine solche Streifung würden die Würfelflächen eines holoëdrischen Körpers nicht zeigen können; sie ist also ein wichtiges Merkmal als Hinweis auf das Vorhandensein der pyritoëdrischen Hemiëdrie.

Die Alaune bilden bekanntlich eine zahlreiche isomorphe Gruppe; der wichtigste ist der Thonerde-Kali-Alaun. Aus wässeriger Lösung krystallisirt derselbe vorwiegend im Octaëder, doch sind die Kanten und Ecken nicht selten durch ∞O und $\infty O \infty$ abgestumpft. Lässt man aber das Salz aus seiner Lösung in starker wässeriger Salzsäure krystallisiren, so erhält man Octaëder, an deren Ecken je zwei Flächen von $\frac{\infty O 2}{2}$ auftreten. Der Alaun ist also ebenfalls pyritoëdrisch-hemiëdrisch.

Aus den Hexakisoctaëdern entstehen je ein positives und negatives Dyakisdodekaëder, $\pm \frac{mOn}{2}$, z. B. $\pm \frac{3O^{3}/_{2}}{2}$ (Fig. 319 u. 320). Diese Formen werden umschlossen von 24 Trapezoïden, welche zwei

Fig. 319.

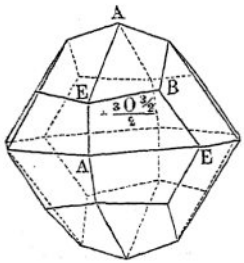


Fig. 320.

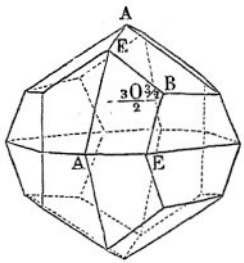
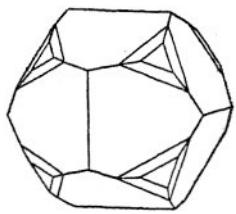


Fig. 321.



gleiche Seiten EB besitzen. Die beiden in den Figuren dargestellten Dyakisdodekaëder treten am Pyrit für sich oder häufiger in Combination mit $\infty O \infty$, $\frac{\infty O 2}{2}$ und O auf; sie stumpfen die Kanten zwischen den beiden letztgenannten Flächen ab (Fig. 321).

Fig. 322.

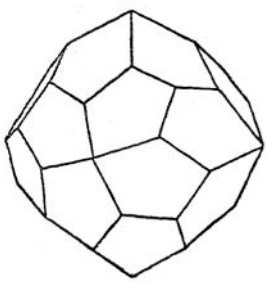
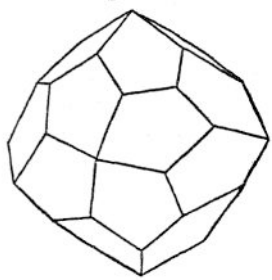


Fig. 323.



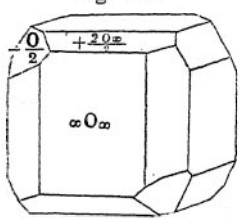
(**647**) Bei der gyroëdrischen (oder plagiëdrischen) Hemiëdrie dehnen sich diejenigen Flächen stärker aus, welche in den abwechselnden, von sämmtlichen neun Symmetrieebenen gebildeten Krystallräumen liegen, während die übrigen verschwinden. Solcher Räume giebt es 48; 24 behalten demnach ihre Flächen bei. Hier sind es nur

die Hexakisoctaëder, welche unter dem Einflusse der Hemiëdrie in neue Formen übergehen; alle anderen Formen bleiben äusserlich unverändert, weil ihre Flächen stets in mehreren benachbarten Krystallräumen zugleich liegen. Die Hexakisoctaëder gehen über in je zwei Pentagonikositetraëder, welche von 24 ungleichseitigen Fünfecken umschlossen werden (Fig. 322 und 323). Diese Formen besitzen keine Symmetrieebene mehr; je zwei zusammengehörige, als rechtes und linkes bezeichnet, können durch keinerlei Drehung in parallele Stellung gebracht werden, sie verhalten sich zu einander wie die rechte zur linken Hand, sie sind enantiomorph. Sie sind jedoch zu einander symmetrisch sowohl nach den gewöhnlichen wie nach den Hauptsymmetrieebenen, d. h. sie verhalten sich zu einander wie Gegenstand und Spiegelbild, sowohl für den Fall, dass die spiegelnde Ebene einer Dodekaëder-, als auch einer Würfelfläche parallel liegt. Pentagonikositetraëder wurden bisher nur selten und untergeordnet beobachtet, so am Rothkupfererz (Cuprit) und am Salmiak. Für den letzteren wie auch für Chlorkalium ergiebt sich jedoch die Zugehörigkeit zur gyroëdrischen Hemiëdrie bestimmt aus den unsymmetrischen Aetzfiguren auf $2\,O\,2$ resp. $\infty\,O\,\infty$.

Tetartoëdrie des regulären Systems.

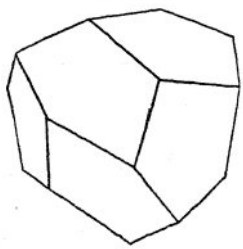
(648) Zuweilen beobachtet man an den Krystallen gewisser regulär krystallisirender Substanzen das gleichzeitige Auftreten eines Tetraëders neben einem Pentagondodekaëder. Eine derartige Combination, wie sie z. B. am chlorsauren Natron vorkommt, zeigt Fig. 324. Hieraus folgt, dass ein solcher Krystall gleichzeitig der tetraëdrischen und der pyritoëdrischen Hemiëdrie unterliegt. In Wirklichkeit ist er aber nicht hemiëdrisch, sondern tetartoëdrisch (vergl. S. 866), indem unter dem Einflusse der beiden Hemiëdriegesetze zwar gewisse Formen nur mit der Hälfte, andere aber, nämlich die Hexakisoctaëder nur mit dem vierten Theile ihrer Flächen auftreten, während wieder andere, Würfel und Dodekaëder, äusserlich unverändert bleiben. Geht man z. B. von einem positiven Hexakistetraëder (Fig. 314) aus, welches ja unter dem Einflusse der tetraëdrischen Hemiëdrie aus dem entsprechenden Hexakisoctaëder entstanden ist, und wendet auf dasselbe noch das Gesetz der pyritoëdrischen Hemiëdrie an, so werden von je sechs Flächen eines positiven Octanten drei abwechselnde sich stärker ausdehnen, z. B. drei um B liegende, begonnen mit der oben rechts gelegenen Fläche ABD, während die anderen verschwinden. Hierdurch gelangt man zu einer von zwölf unsymmetrischen Fünfecken umschlossenen Form, welche man, an die gleichzeitige Wirkung zweier

Fig. 324.



Hemiëdrien erinnernd, als tetraëdrisches Pentagondodekaëder, besser wohl als reguläres Tetartoëder, bezeichnet. Weil einem solchen die rechts oben im positiven Octanten gelegene Fläche angehört, nennt man es rechtes positives Tetartoëder, mit dem allgemeinen Symbol $+\frac{mOn}{4}r$. Die andere Hälfte der Flächen des positiven Hexakistetraëders, darunter die links oben gelegene Fläche ABD, würde ein zweites Tetartoëder liefern, welches zu dem ersteren enantiomorph, also nur spiegelbildlich gleich ist und als linkes positives $+\frac{mOn}{4}l$ bezeichnet wird. Das negative Hexakistetraëder (Fig. 315) liefert ebenso zwei enantiomorphe Tetartoëder, ein rechtes und ein linkes negatives, $-\frac{mOn}{4}r$ und $-\frac{mOn}{4}l$, welche sich jedoch von den entsprechenden positiven jedesmal nur durch die Stellung unterscheiden, da sie nach einer Drehung um 90° um eine Achse damit genau zur Deckung kommen. Die regulären Tetartoëder besitzen, der gleichzeitigen Wirkung beider Hemiëdriegesetze entsprechend, keine Symmetrieebenen mehr. Fig. 325 stellt ein rechtes positives Tetartoëder dar, dessen Symbol $+\frac{3O^{3/2}}{4}r$ ist.

Fig. 325.



Wendet man das Gesetz der pyritoëdrischen Hemiëdrie auf die Deltoiddodekaëder, Triakistetraëder und Tetraëder an, so bleiben sie äusserlich unverändert; dasselbe ist der Fall mit den Pentagondodekaëdern, wenn man darauf das Gesetz der tetraëdrischen Hemiëdrie anwendet. Dennoch sind auch die Flächen dieser scheinbar hemiëdrischen Formen, ebenso wie die des scheinbar holoëdrischen Dodekaëders und Würfels, hier in Wirklichkeit tetartoëdrisch, wie sich aus ihrer physikalischen Unsymmetrie, welche z. B. in den Aetzfiguren hervortritt, ergiebt.

Flächen eines Tetartoëders treten im Allgemeinen an den hierhin gehörigen Substanzen selten auf. Man hat solche meist untergeordnet beobachtet an den Krystallen des Baryum- und Bleinitrats. Wenn keine Flächen eines Tetartoëders vorhanden sind, so kann man in der Regel die Existenz der Tetartoëdrie daran erkennen, dass an den betreffenden Krystallen neben äusserlich tetraëdrisch-hemiëdrischen Gestalten gleichzeitig solche auftreten, welche der pyritoëdrischen Hemiëdrie gehorchen (Fig. 324). Eine solche Combination kann bei rein hemiëdrischen Körpern niemals vorkommen. Tetartoëdrisch krystallisirt, wie bemerkt, auch das chlorsaure Natrium, dessen Krystalle wohl neben $\infty O\infty$, ∞O und $-\frac{O}{2}$ das positive oder das negative Pyrito-

ëder zeigen und hierdurch in zwei enantiomorphe Modificationen zerfallen, wovon die eine die Polarisationsebene des Lichtes nach links, die andere nach rechts dreht (Fig. 324 stellt einen linksdrehenden Krystall dar). Circularpolarisirend ist auch das hierhin gehörige Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz), während Baryum- und Bleinitrat optisch inactiv sind.

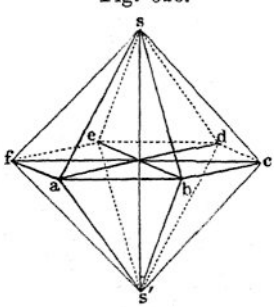
---

(649) Bei den Miller'schen Symbolen deutet man das Vorhandensein einer Hemiëdrie oder Tetartoëdrie durch vorgesetzte griechische Buchstaben an. Will man z. B. ausdrücken, dass eine Form der tetraëdrischen Hemiëdrie unterliege, so setzt man vor ihre Indices ein $\varkappa$; so in $\varkappa\{111\} = +\frac{O}{2}$, $\varkappa\{1\bar{1}1\} = -\frac{O}{2}$. Den pyritoëdrisch-hemiëdrischen Formen setzt man den Buchstaben π, den gyroëdrischen γ vor. Die tetartoëdrischen Gestalten erhalten, weil sie gleichzeitig der tetraëdrischen und pyritoëdrischen Hemiëdrie unterliegen, die beiden Buchstaben $\varkappa\pi$ vorgesetzt.

Hexagonales System.

(650) Dieses System ist durch eine Hauptsymmetrieebene und sechs gewöhnliche Symmetrieebenen charakterisirt. Die letzteren stehen sämmtlich zur ersteren senkrecht und sind zweierlei Art; je zwei gleichartige schneiden sich unter 60° und je zwei ungleichartige unter 30°. Die Hauptsymmetrieachse, welche nach dem Gesagten mit der Durchschnittslinie sämmtlicher gewöhnlicher Symmetrieebenen zusammenfällt, wird zur krystallographischen Hauptachse c gewählt und vertical aufgestellt (Fig. 326, ss'). Drei gewöhnliche Symmetrieachsen gleicher Art (ad, be und cf) werden als krystallographische Nebenachsen a, a, a angenommen. Dieselben sind unter sich gleich lang, unterscheiden sich jedoch von der Hauptachse, welche länger oder kürzer sein kann. Die Nebenachsen liegen natürlich in einer Ebene, der Hauptsymmetrieebene, und schneiden sich unter 60°. Durch je eine derselben und durch die Hauptachse geht eine gewöhnliche Symmetrieebene erster Art, während die gewöhnlichen Symmetrieebenen zweiter Art (gleichfalls durch die Hauptachse gehend) die von den Nebenachsen gebildeten Winkel halbiren. Die Halbirungslinien dieser Winkel bezeichnet man auch als Zwischenachsen.

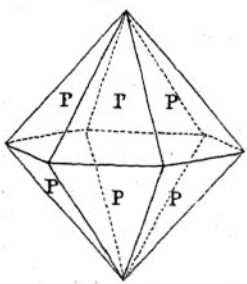
Fig. 326.



Während die Formen des regulären Systems ohne Ausnahme geschlossene sind, ist dies im hexagonalen (wie in allen übrigen Systemen) nicht mehr der Fall; die Formen desselben zerfallen vielmehr in geschlossene und offene. Der Grund des Vorhandenseins letzterer liegt hier darin, dass eine Achse, die Hauptachse, sich wesentlich von den drei anderen, gleichwerthigen, unterscheidet. Indem die letzteren nun von Flächen geschnitten werden, welche der ersten parallel gehen, sich an ihr aber nicht in entsprechender Weise wiederholen, und umgekehrt, müssen offene Formen entstehen. Jede Fläche, mit Ausnahme der zur Hauptachse senkrechten Basis, muss wegen der Vierzahl der Achsen wenigstens zwei, und dann zwei Nebenachsen schneiden, sonst drei oder alle vier. Zur Bestimmung der Lage einer Fläche genügt es natürlich, die Abstände anzugeben, in welchen sie die Hauptachse und zwei Nebenachsen trifft. Man stellt die hexagonalen Gestalten so auf, dass eine Nebenachse von rechts nach links verläuft (Fig. 326).

(651) Wir besprechen als erste Form des hexagonalen Systems die Protopyramiden oder hexagonalen Pyramiden erster Art (eigentlich Doppelpyramiden, Fig. 327). Dieselben werden umschlossen von zwölf gleichschenkeligen Dreiecken, deren Grundlinien zu sechs gleichen Randkanten und deren Schenkel zu zwölf gleichen Polkanten zusammenstossen. Die Hauptachse verbindet die beiden Polecken, jede Nebenachse zwei Randecken. Die Flächen dieser Pyramiden schneiden zwei Nebenachsen in gleicher (einfacher) Entfernung vom Achsenmittelpunkte, ausserdem die Hauptachse, gehen aber der dritten Nebenachse parallel. Jedem aus irgend einer, zur Grundform gewählten Protopyramide abgeleiteten Achsenverhältniss $a:c = 1:c$ entspricht eine ganze Reihe solcher Pyramiden, deren Flächen die Hauptachse in verschiedener Entfernung mc treffen, wobei m stets eine (meist sehr einfache) rationale Zahl ist. Das krystallographische Zeichen für die Grundform (Fig. 327) ist $a:a:\infty a:c$ oder P; für die Protopyramiden im Allgemeinen $a:a:\infty a:mc = mP$ (über das Miller'sche Symbol s. unten). Der vor P stehende Coëfficient m bezieht sich also stets auf die Hauptachse. Protopyramiden zeigt z. B. in Combinationen der Beryll; die meisten Formen dieser Art treten jedoch an hemiëdrischen oder tetartoëdrischen Krystallen auf, z. B. am Apatit, Quarz, sind also nur scheinbar holoëdrisch. Das Achsenverhältniss des Berylls ist $a:c = 1:0{,}4989$.

Fig. 327.



Aeusserlich den Protopyramiden völlig ähnlich sind die hexagonalen Pyramiden zweiter Art oder Deuteropyramiden; sie unterscheiden sich jedoch von jenen durch ihre Stellung zum Achsenkreuze. Sie sind im Verhältnisse zu jenen gleichsam um 30^0 um die Hauptachse gedreht. In Folge dessen werden die Mittelpunkte je

zweier ihrer Randkanten durch eine Nebenachse und je zwei Randecken durch eine Zwischenachse verbunden. Der horizontale Querschnitt (Fig. 328) veranschaulicht die Lage der Proto- und Deuteropyramiden zu den Nebenachsen; das innere Sechseck stellt die Randkanten einer Protopyramide, das umschriebene diejenigen einer Deuteropyramide dar. Die Figur zeigt auch, dass jede Fläche einer Deuteropyramide (ausser der Hauptachse) eine Nebenachse in der einfachen, die beiden anderen benachbarten in der doppelten Entfernung trifft; demnach ist das krystallographische Zeichen im Allgemeinen $2a:a:2a:mc$ oder $mP2$ (2 bezieht sich also auf eine Nebenachse, m wieder auf die Hauptachse). Irgend eine Deuteropyramide $mP2$ stumpft, wenn sie in Combination mit der entsprechenden Protopyramide mP auftritt, deren Polkanten gerade ab. Deuteropyramiden erscheinen in Combinationen z. B. am Beryll und am hemiëdrischen Apatit.

Fig. 328.

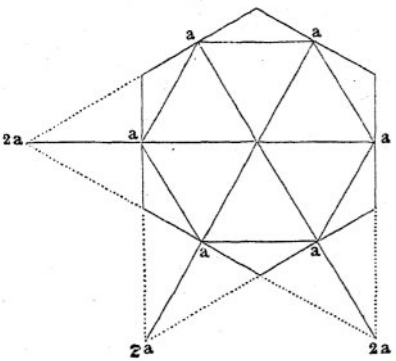
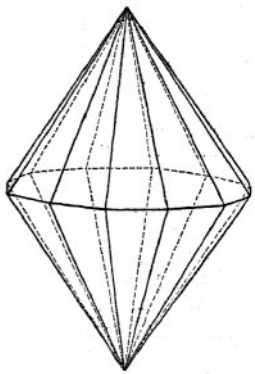


Fig. 329.



(652) Die zwölfseitigen (dihexagonalen) Pyramiden (Fig. 329), umschlossen von 24 ungleichseitigen Dreiecken, stellen den allgemeinsten Fall einer hexagonalen Form dar, indem ihre Flächen sämmtliche vier Achsen in ungleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneiden, und zwar die drei Nebenachsen im Verhältnisse von $1:n:\frac{n}{n-1}$, wobei n grösser als 1 und kleiner als 2 ist. Das allgemeine Zeichen ist demnach $a:na:\frac{n}{n-1}a:mc$ oder mPn, da die Angabe des dritten Nebenachsenschnittes wegbleiben kann. Zwölfseitige Pyramiden finden sich untergeordnet, z. B. $3P^3/_2$ beim Beryll.

Aus den besprochenen geschlossenen Formen des hexagonalen Systems gehen die offenen hervor, wenn der Coëfficient m den Grenzwerth ∞ oder 0 erreicht. Wird bei den Protopyramiden $m = \infty$, so entsteht das hexagonale Prisma erster Art oder das Protoprisma ∞P, dessen, der Hauptachse parallele Flächen sich unter 120^0 schneiden; wird

$m = 0$, so entsteht die Basis $0P$, welche aus zwei parallelen, zur Hauptachse senkrechten Flächen besteht. Fig. 330 stellt eine Combination dieser beiden Formen dar, welche vereinigt den Raum umschliessen. Die Deuteropyramiden liefern für $m = \infty$ das hexagonale Prisma zweiter Art oder das Deuteroprisma $\infty P2$, dessen Beziehung zum Protoprisma wieder aus Fig. 328 ersichtlich ist. Aus den zwölfseitigen Pyramiden endlich entstehen für $m = \infty$ die zwölfseitigen (dihexagonalen) Prismen ∞Pn. Während es naturgemäss nur ein Proto- und ein Deuteroprisma giebt, existiren verschiedene Modificationen des zwölfseitigen Prismas, bei welchen der Werth von n verschieden (zwischen 1 und 2 gelegen) ist. ∞P, $\infty P2$ und $0P$ treten häufig an Krystallen (z. B. am Beryll) auf, zwölfseitige Prismen wurden jedoch noch nicht holoëdrisch beobachtet. Wird bei den dihexagonalen Pyramiden $n = 1$, so gehen sie in Protopyramiden über; wird $n = 2$, so verwandeln sie sich in Deuteropyramiden. Entsprechende Beziehungen herrschen zwischen den verschiedenen Prismen.

Fig. 330.

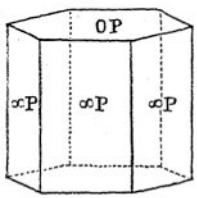


Fig. 332.

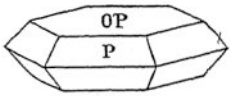


Fig. 333.

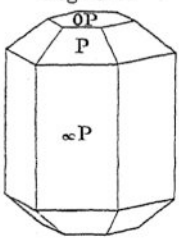


Fig. 331.

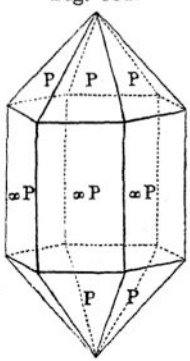
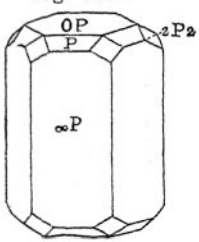


Fig. 334.



Einige wichtige Combinationen sind noch in den Figuren 331 bis 334 abgebildet und mit den Symbolen versehen. Die kleinen, der Deuteropyramide $2P2$ angehörigen Flächen, welche in Fig. 334 die Combinationsecken von ∞P und P abstumpfen, besitzen die Form von Rhomben.

(653) Indexsymbole. Bei denselben werden im hexagonalen Systeme vier Indices aufgeführt, welche man mit h, i, k, l bezeichnet. Die drei ersten beziehen sich der Reihe nach auf die drei Hälften der Nebenachsen, welche 120^0 mit einander einschliessen, begonnen mit der bei der üblichen Aufstellung (Fig. 326) vorn links gelegenen Halbachse, wobei dann also stets eine Halbachse überschlagen wird (in Fig. 326 oa, oc und oe, wenn man den Achsenmittelpunkt mit o bezeichnet). Diese drei Halbachsen bezeichnet man als positive, die anderen, zwischenliegenden, welche die Verlängerung der ersteren bilden (od, of, ob) als negative, desgleichen die darauf bezüglichen Indices. Demnach ist $ad = a_1$, $cf = a_2$, $eb = a_3$. Der

vierte Index l bezieht sich auf die Hauptachse (oben os +, unten os' —). Bei dieser Schreibweise ist unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Indices immer $h + i + k = 0$. Bei den Protopyramiden sind stets zwei auf die Nebenachsen bezügliche Indices gleich, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, der dritte = 0. Demnach lautet ihr allgemeines Symbol $\{h0\bar{h}l\}$, und es ist z. B. $P = \{10\bar{1}1\}$, $2P = \{20\bar{2}1\}$, $^2/_5 P = \{20\bar{2}5\}$. Bei den Deuteropyramiden sind zwei von den drei ersten Indices gleich, der dritte doppelt so gross, indess mit umgekehrtem Vorzeichen. Ihr allgemeines Symbol ist $\{hh(\overline{2h})l\}$; z. B. $P2 = \{11\bar{2}2\}$, $3P2 = \{33\bar{6}2\}$. Die zwölfseitigen Pyramiden werden zu $\{h\bar{i}kl\}$, z. B. $3P^3/_2 = \{3\bar{1}21\}$, $6P^6/_5 = \{6\bar{1}51\}$. Die zwölfseitigen Prismen sind allgemein $\{hi\bar{k}0\}$, das Deuteroprisma ist $\{11\bar{2}0\}$, das Protoprisma $\{10\bar{1}0\}$, die Basis $\{0001\}$.

Hemiëdrien und Tetartoëdrien des hexagonalen Systems.

(654) Wie wir sahen, giebt es im regulären Systeme neben der holoëdrischen noch drei hemiëdrische und eine tetartoëdrische Abtheilung, im Ganzen fünf. Weit zahlreicher sind die Abtheilungen des hexagonalen Systems, in welchem man, die holoëdrische inbegriffen, deren zwölf zählt. Als die drei bisher beobachteten Arten einer hemiëdrischen Ausbildung sind zu nennen: 1. die rhomboëdrische, 2. die pyramidale und 3. die trapezoëdrische. Aus der Verbindung der ersten mit der zweiten ergiebt sich dann als weitere Abtheilung dieses Systems die rhomboëdrische Tetartoëdrie, während die rhomboëdrische Hemiëdrie in Verbindung mit der trapezoëdrischen die trapezoëdrische Tetartoëdrie liefert. So weit haben wir unter Hinzurechnung der holoëdrischen sechs Abtheilungen. Die Zahl derselben würde nun auf zwölf dadurch steigen, dass zu jeder noch eine hemimorphe Ausbildung nach der Hauptachse hinzutreten kann. Hierbei liefern jedoch die pyramidale und die trapezoëdrische Hemiëdrie identische Formen, ebenso die beiden Tetartoëdrien, so dass im Ganzen folgende zehn Klassen resultiren:

1. holoëdrisch,
2. holoëdrisch-hemimorph,
3. rhomboëdrisch-hemiëdrisch,
4. rhomboëdrisch-hemiëdrisch-hemimorph,
5. pyramidal-hemiëdrisch,
6. pyramidal-hemiëdrisch-hemimorph,
7. trapezoëdrisch-hemiëdrisch,
8. rhomboëdrisch-tetartoëdrisch,
9. rhomboëdrisch-tetartoëdrisch-hemimorph,
10. trapezoëdrisch-tetartoëdrisch.

Die neunte Klasse ist als Ogdoëdrie zu bezeichnen, weil bei ihr, so weit dies möglich, nur der achte Theil der Flächen einer holoëdrischen Form erhalten bleibt resp. eine selbstständige Form bildet. Ausser den genannten Klassen hat man noch eine sogenannte ditrigonale Hemiëdrie und eine trigonale Tetartoëdrie abgeleitet, welche wir aber hier mit Rücksicht darauf, dass noch keine in diesen Abtheilungen krystallisirenden Substanzen bekannt sind, übergehen können. In Wirklichkeit sind also im hexagonalen Systeme im Ganzen zwölf Abtheilungen möglich.

Die holoëdrisch-hemimorphe Ausbildung hat zur Folge, dass die oben besprochenen hexagonalen und dihexagonalen Doppelpyramiden in je zwei, eine obere und eine untere, einfache (offene) Pyramiden zerfallen, welche von einander unabhängige Formen darstellen. Die Prismen bleiben äusserlich unverändert, während die Basis in eine obere und eine untere Fläche zerfällt. Zu dieser Abtheilung rechnet man das Jodsilber, welches aus jodwasserstoffsaurer Lösung in flächenreichen, deutlich hemimorphen Krystallen erhalten wird.

(655) Die rhomboëdrische Hemiëdrie entspricht dem Gesetze, dass diejenigen Flächen, welche in den abwechselnden von der Haupt-

Fig. 335.

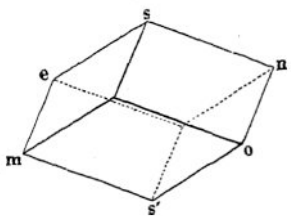
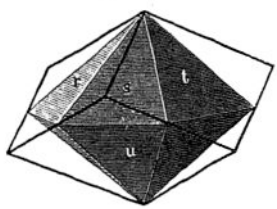


Fig. 336.



symmetrieebene und den gewöhnlichen Symmetrieebenen erster Art gebildeten Räumen, den sogenannten Dodekanten (entsprechend den Octanten des regulären Systems) liegen, ausfallen, während die übrigen sich entsprechend vergrössern. Dabei bleiben, wie leicht einzusehen, die Deuteropyramiden, sowie sämmtliche offene Formen äusserlich unverändert, eine Veränderung erleiden also nur die Protopyramiden und die dihexagonalen Pyramiden. Alle dieser Hemiëdrie unterliegenden Formen besitzen noch drei gewöhnliche Symmetrieebenen zweiter Art, während die übrigen Symmetrieebenen des Systems ihren Charakter als solche verloren haben.

Die Rhomboëder (Fig. 335) entstehen aus den Protopyramiden, indem die abwechselnden Flächen derselben verschwinden resp. sich stärker ausdehnen (Fig. 336 veranschaulicht dies; die Flächen *r*, *u* und *t* der Pyramide werden zu den drei vorderen Flächen des Rhomboëders). Ein Rhomboëder wird umschlossen von sechs congruenten

Rhomben, besitzt sechs Polkanten und ebenso viele abwechselnd auf- und absteigende Randkanten. Die Hauptachse geht durch die Polecken (s, s' in Fig. 335), die Nebenachsen verbinden die Mittelpunkte je zweier gegenüber liegender Randkanten. Man unterscheidet stumpfe und spitze Rhomboëder, je nachdem der Polkantenwinkel grösser oder kleiner als 90^0 ist. Jede Protopyramide liefert ein positives und ein demselben congruentes negatives Rhomboëder (z. B. Fig. 337 und 338).

Fig. 337.

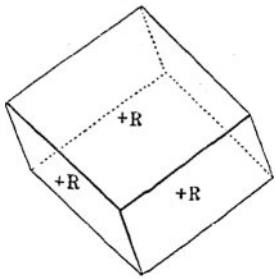
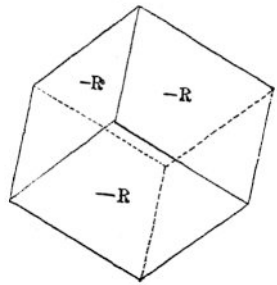


Fig. 338.



Das eine ist gegen das andere um die Hauptachse um 60^0 gedreht. Das Zeichen für die Rhomboëder ist allgemein $\pm {}^1/_2$ $(a:a:\infty a:mc)$ oder, indem man dieselben (mit Naumann) als selbstständige Formen auffasst, $\pm mR$, wobei sich m auf die Hauptachse bezieht (eine Pyramide mP liefert also zwei Rhomboëder $\pm mR$). Für sich allein, sowie

Fig. 339.

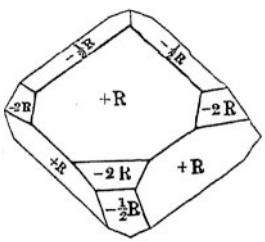


Fig. 340.

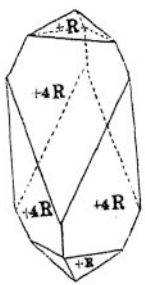
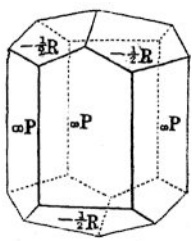


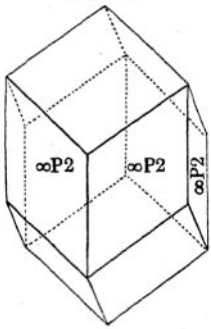
Fig. 341.



in Combinationen erscheinen Rhomboëder, z. B. am Kalkspath, Eisenspath, Natriumnitrat. Das schönste Beispiel für das Vorkommen dieser Formen (wie der rhomboëdrischen Hemiëdrie überhaupt) bildet der Kalkspath; an ihm treten z. B. auf $+R$, $-{}^1/_2R$, $+{}^5/_4R$, $-2R$, $+4R$ u. a. Nach den Flächen von $+R$ zeigt er eine vollkommene Spaltbarkeit. Eine bei ihm vorkommende Combination mehrerer Rhomboëder stellt Fig. 339 dar. Wie hier die Polkanten von $+R$ durch $-{}^1/_2R$, so werden allgemein die Polkanten eines Rhomboëders durch die Flächen eines solchen von entgegengesetzter Stellung und mit halber Hauptachsenlänge gerade abgestumpft. Eine andere rhom-

boëdrische Combination dieses Minerals zeigt Fig. 340, während in Fig. 341 (a. v. S.) das Rhomboëder $-\frac{1}{2}R$ mit dem äusserlich unveränderten Protoprisma ∞P (hier gewöhnlich mit ∞R bezeichnet) combinirt erscheint. Dass die Flächen des Protoprismas in Wirklichkeit als hemiëdrisch, gleichsam als solche eines Rhomboëders mit unendlich langer Hauptachse zu betrachten sind, geht daraus hervor, dass die auf ihnen zu erhaltenden Aetzfiguren zwar nach rechts und links, nicht aber mehr nach oben und unten (in der Richtung der Hauptachse) symmetrisch gestaltet sind, und dass sie auf den aufeinander folgenden Prismenflächen abwechselnd umgekehrt liegen, entsprechend den abwechselnd nach oben oder nach unten geneigten Flächen eines Rhomboëders. Man sieht daraus, dass die Hauptsymmetrieebene auch für ∞R ihren Charakter als solche verloren hat. Fig. 342 endlich stellt eine Combination des Deuteroprismas $\infty P2$ mit dem in Fig. 337 abgebildeten Rhomboëder $+R$ dar.

Fig. 342.



Aus den zwölfseitigen Pyramiden gehen in Folge der rhomboëdrischen Hemiëdrie die hexagonalen Scalenoëder hervor, welche von zwölf ungleichseitigen Dreiecken umschlossen werden (Fig. 343).

Fig. 343.

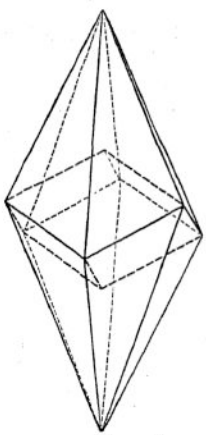


Fig. 344.

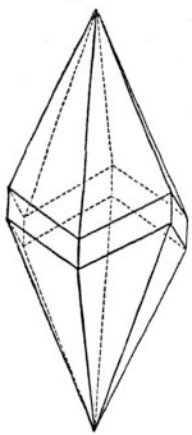
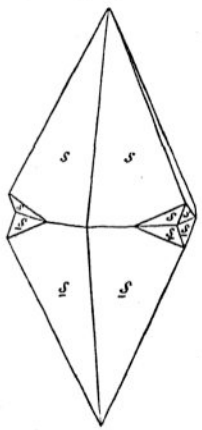


Fig. 345.



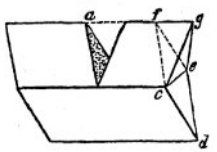
Auch hier verbinden die Nebenachsen die Mittelpunkte zweier gegenüber liegender Randkanten. Die Polkanten sind abwechselnd stumpfer und schärfer. Die Randkanten haben genau dieselbe Lage, wie diejenigen eines bestimmten Rhomboëders, welches man deshalb das „eingeschriebene Rhomboëder“ nennt (Fig. 343). Hierauf gründet sich die Naumann'sche Bezeichnung der hexagonalen Scalenoëder. Wäh-

rend das Weiss'sche Symbol $\pm {}^1/_2\ (a:na:\frac{n}{n-1}\,a:mc)$ an die zwölfseitigen Pyramiden erinnert, geht Naumann von dem eingeschriebenen Rhomboëder $\pm mR$ aus und giebt durch einen zweiten Coëfficienten n an, wie vielmal länger die Hauptachse des betreffenden Scalenoëders ist, als die des eingeschriebenen Rhomboëders. So erhält man das Zeichen $\pm mRn$; die Hauptachse des Scalenoëders ist also $= m.n.c$, die des eingeschriebenen Rhomboëders $m.c$. In Fig. 343, welche ein beim Kalkspath häufiges Scalenoëder darstellt, ist die Hauptachse dieser Form dreimal so lang, wie diejenige des eingeschriebenen Rhomboëders $+R$; das Zeichen des Scalenoëders ist also $+R3$. Fig. 344 zeigt diese Form in Combination mit dem Deuteroprisma $\infty P2$, welches die Randkanten derselben abstumpft. — Die offenen Formen $0P$ und ∞P erhalten, der dargelegten Bezeichnungsweise entsprechend, in dieser Abtheilung die Symbole $0R$ und ∞R. Bei den Indexsymbolen wird das Vorhandensein der rhomboëdrischen Hemiëdrie durch ein dem Symbol der entsprechenden holoëdrischen Form vorgesetztes $\varkappa$ ausgedrückt; z. B. $+R = \varkappa\{10\bar{1}1\}$, $-R = \varkappa\{0\bar{1}11\}$, $+R3 = \varkappa\{3\bar{1}21\}$, $-R3 = \varkappa\{12\bar{3}1\}$, $-2R2 = \varkappa\{13\bar{4}1\}$. Um das Symbol mRn eines Scalenoëders in das Indexsymbol der entsprechenden dihexagonalen Pyramide überzuführen, bedient man sich der allgemeinen Formel: $\left\{2n\cdot -(n-1)\cdot -(n+1)\cdot\frac{2}{m}\right\}$. So erhält man z. B. bei $R3$, wo $m = 1$, der Reihe nach folgende Indices: $2.3 = 6$; $-(3-1) = -2$; $-(3+1) = -4$; ${}^2/_1 = 2$, also das Symbol $\{6\bar{2}42\}$, oder nach Division sämmtlicher Indices durch 2, $\{3\bar{1}21\}$. Hieraus ergeben sich für $+R3$ und $-R3$ die oben angeführten Zeichen.

(656) Der Kalkspath bietet mehrere interessante Fälle von Zwillingsbildung. Da die Basis $0R$ resp. die Hauptsymmetrieebene bei der rhomboëdrischen Hemiëdrie ihren Charakter als Symmetrieebene eingebüsst hat, so kann dieselbe als Zwillingsebene fungiren. Einen solchen Zwilling in der Form von $+R3$ zeigt Fig. 345; die beiden Individuen s und $\underline{s}$ sind mit der Basis verwachsen, und das eine ist gegen das andere gleichsam um 60^0 (oder 180^0) um die Hauptachse gedreht. Eine andere am Kalkspath sehr oft zu beobachtende Zwillingsbildung ist die nach dem Gesetze: Zwillingsebene eine Fläche von $-{}^1/_2 R$. Diese Zwillingsbildung tritt meist wiederholt auf, wobei die verbundenen Individuen abwechselnd parallel sind. Oft zeigen solche mehrfache Zwillinge im Allgemeinen noch die Form des Rhomboëders $+R$, in welches die in Zwillingsstellung befindlichen Krystalle als äusserst dünne Platten oder Lamellen eingewachsen sind, welche auf zwei gegenüberliegenden Rhomboëderflächen eine so-

genannte Zwillingsstreifung parallel der längeren Rhombendiagonale hervorrufen. Sehr interessant ist die Thatsache, dass man nicht nur solche Lamellen in einem Kalkspathspaltungsrhomboëder durch geeigneten Druck künstlich hervorrufen, sondern sogar ein solches Rhomboëder in einen modellähnlichen Zwilling nach $-\frac{1}{2}R$ verwandeln kann. Zu diesem Zwecke lege man ein Spaltungsstück von Kalkspath (am besten von wasserhellem, isländischem Doppelspath), welches durch Vorherrschen von vier Rhomboëderflächen die Form eines Prismas besitzt, mit einer der beiden längeren stumpferen Kanten horizontal auf einen Tisch, indem man bei *a* (Fig. 346) auf die gegenüber liegende, nach oben gekehrte Kante senkrecht dazu die Schneide eines Taschenmessers setzt, und drückt die Klinge allmälig in den Krystall hinein. Dann verschiebt sich in dem Maasse, als das Messer eindringt, derjenige Theil des Krystalles, welcher zwischen jenem und der nach oben gerichteten Polecke (*f*) des Rhomboëders liegt. Das Stück *cef* der Fläche *fcde* nimmt allmälig die Lage *ceg* an und es bildet sich bei *ce* ein einspringender Winkel. Der verschobene Theil befindet sich nun zur übrigen Krystallmasse in Zwillingsstellung, und zwar nach einer Fläche, welche die stumpfe Kante (Polkante) des Rhomboëders gerade abstumpft, d. i. nach Fig. 339 $-\frac{1}{2}R$. Die vom Messer getroffene Stelle kann man durch Abspalten leicht entfernen und so einen modellähnlichen „künstlichen" Zwillingskrystall erhalten. Eine derartige Umlagerung, von welcher man noch mehrere Beispiele kennt, bezeichnet man als „Gleitung" und nennt solche Ebenen innerhalb der Krystalle (hier die Flächen von $-\frac{1}{2}R$), parallel welchen ein Gleiten, d. i. eine Verschiebung der Theilchen an einander besonders leicht stattfinden kann, Gleitflächen.

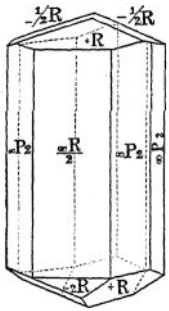
Fig. 346.



(657) Tritt zur rhomboëdrischen Hemiëdrie noch ein Hemimorphismus nach der Hauptachse, so zerfallen die positiven und negativen Scalenoëder in je zwei, eine obere und eine untere, Hälften oder offene ditrigonale Pyramiden, ebenso die Rhomboëder in je zwei, von einander unabhängige trigonale Pyramiden. Die dihexagonalen Prismen und das Protoprisma, welche bei der rhomboëdrischen Hemiëdrie äusserlich unverändert bleiben, aber als Grenzformen der Scalenoëder und Rhomboëder (für den Fall, dass die Hauptachse unendlich lang wird) zu betrachten sind, zerfallen demgemäss hier in je zwei ditrigonale resp. trigonale Prismen, deren Flächen je einer oberen oder einer unteren Scalenoëder- resp. Rhomboëderhälfte entsprechen. Auch die Basis zerfällt in zwei von einander unabhängige Flächen. Die Deuteropyramiden, gleichfalls bei der rhomboëdrischen Hemiëdrie äusserlich unverändert geblieben, liefern in Folge des Hemimorphismus je eine obere und eine untere, offene hexagonale Pyramide; nur das Deuteroprisma erleidet auch hier äusserlich keine Ver-

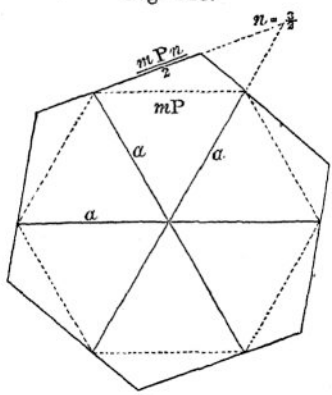
änderung, weil seine auf einander folgenden Flächen zugleich in den abwechselnden oberen und unteren, von der rhomboëdrischen Hemiëdrie betroffenen Krystallräumen (Dodekanten) liegen. In diese Abtheilung des hexagonalen Systems gehören z. B. Turmalin, Rothgiltigerz, Natrium-Lithiumsulfat. Einen Turmalinkrystall zeigt Fig. 347; oben erscheinen $+R$ $\left(\text{richtiger } \frac{+R}{2}\right)$ und $-{}^1/_2 R$, unten $+R$ (welches, wenngleich von dem oberen $+R$ unabhängig, dennoch damit in Combination auftreten kann) und $-2R$. Das Protoprisma erscheint als trigonales Prisma $\frac{\infty R}{2}$ nur unter den oberen Flächen von $+R$, das Deuteroprisma $\infty P2$ mit allen sechs Flächen. Die dieser Klasse zukommende polare Pyroëlektricität nach der Hauptachse wurde am Turmalin zuerst beobachtet.

Fig. 347.



(658) Bei der pyramidalen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den abwechselnden, von je einer gewöhnlichen Symmetrieebene erster und zweiter Art gebildeten Räumen liegen. Hieraus folgt, dass dabei nur die dihexagonalen Pyramiden und Prismen eine Formveränderung erleiden, während alle anderen Gestalten äusserlich unverändert bleiben. Die pyramidal-hemiëdrischen Krystalle behalten die Hauptsymmetrieebene bei, verlieren aber die übrigen Symmetrieebenen. Verschwinden nach diesem Gesetze abwechselnd je zwei über einander liegende Flächen einer dihexagonalen Pyramide (Fig. 329), so entsteht aus den übrigen zwölf Flächen eine hexagonale Pyramide, welche zu mP und $mP2$ eine Zwischenstellung einnimmt und deshalb als Pyramide dritter Art oder Tritopyramide bezeichnet wird. Natürlich liefert jede dihexagonale Pyramide zwei solcher Pyramiden dritter Art $\pm \frac{mPn}{2}$, welche sich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem die eine nach einer Drehung um eine Nebenachse um 180° in die Lage der anderen übergeht. Aeusserlich gleichen diese Pyramiden vollkommen den Proto- und Deuteropyramiden. Wie aber der horizontale Querschnitt Fig. 348 zeigt, verbinden die Nebenachsen weder die End-, noch die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Randkanten, sondern befinden sich dazu in einer Zwischenstellung. Die zwölfseitigen Prismen liefern je

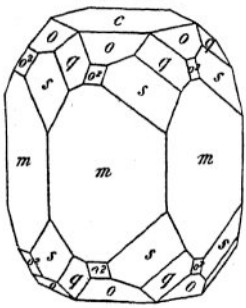
Fig. 348.



zwei, den Tritopyramiden entsprechende sechsseitige Prismen dritter Art oder Tritoprismen $\pm \frac{\infty Pn}{2}$.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für die pyramidale Hemiëdrie liefert der Apatit, an welchem mehrere Tritopyramiden und das Tritoprisma $+ \frac{\infty P^{3}/_{2}}{2}$ in Combinationen mit ∞P, $0P$ etc. auftreten. Einen ziemlich flächenreichen Krystall desselben zeigt Fig. 349, worin $m = \infty P$, $c = 0P$, $o = P$, $q = 2P2$, $o^2 = 2P$ und $s + \frac{3P^{3}/_{2}}{2}$ ist. Entsprechend der Symmetrie dieser Abtheilung erhält man auf $0P$ des Apatits beim Aetzen mit Säuren sechsseitige Aetzfiguren, welche einer Tritopyramide entsprechen, und auf ∞P trapezförmige, welche nach oben und unten (nach der Basis), nicht aber nach rechts und links symmetrisch sind. Aus der Form der Aetzfiguren hat man auch auf die pyramidal-hemiëdrische Natur der mit Apatit isomorphen Pyromorphit und Mimetesit geschlossen, deren Krystalle nur scheinbar holoëdrische Formen zeigen.

Fig. 349.



Den Indexsymbolen setzt man in dieser Abtheilung den Buchstaben π vor, z. B. $+ \frac{3P^{3}/_{2}}{2} = \pi\{21\bar{3}1\}$, $-\frac{3P^{3}/_{2}}{2} = \pi\{3\bar{1}21\}$.

(659) Die pyramidale Hemiëdrie in Verbindung mit Hemimorphismus nach der Hauptachse bewirkt, dass die hexagonalen Pyramiden erster, zweiter und dritter Art in je zwei offene, obere und untere Pyramiden dieser Art zerfallen. Ebenso zerfällt die Basis in eine obere und eine untere Fläche, während die Prismen erster, zweiter und dritter Art äusserlich unverändert bleiben. Die hierhin gehörigen Formen sind gänzlich unsymmetrisch; die Krystalle der betreffenden Substanzen sind zweierlei Art, man kann sie als rechte und linke bezeichnen. Die beiden Arten sind enantiomorph und zeigen zuweilen auch Circularpolarisation, indem die eine die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die andere nach links dreht. Je zwei enantiomorphe Krystalle sind symmetrisch zu einander nach einer Fläche des Protoprismas, desgleichen nach einer solchen der Basis. Nach diesen beiden Flächen findet deshalb häufig Zwillingsbildung statt; ist eine Fläche der Basis Zwillingsebene, so wenden beide Individuen die gleichartige Basisfläche nach entgegengesetzter Richtung, wodurch der Hemimorphismus gleichsam wieder aufgehoben wird. Zu dieser Abtheilung gehört der Nephelin, ferner das circularpolarisirende Kalium-Lithiumsulfat nebst einigen anderen Salzen, wie aus deren Aetzfiguren hervorgeht (Pyramiden dritter Art wurden daran noch

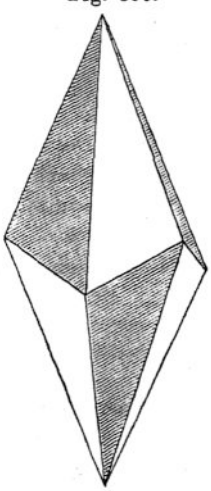
nicht beobachtet). Auf den Flächen ∞P des Nephelins erhält man mit Flusssäure gänzlich unsymmetrische Aetzfiguren, auf der Basis solche, welche einer Tritopyramide entsprechen.

(660) Trapezoëdrische Hemiëdrie. Dieselbe beruht auf dem Gesetze, dass diejenigen Flächen ausfallen, welche in den abwechselnden, von sämmtlichen sieben Symmetrieebenen gebildeten Räumen liegen. Sie führt zu enantiomorphen Formen, welche keine Symmetrieebene mehr besitzen. Aus den dihexagonalen Pyramiden, welche allein in Folge dieser Hemiëdrie eine äussere Veränderung erfahren, entstehen je zwei, von zwölf unregelmässigen Vierecken umschlossene hexagonale Trapezoëder, welche man als rechtes und linkes unterscheidet, je nachdem dazu die rechts oben und links unten in zwei über einander gelegenen Dodekanten befindlichen Flächen der zwölfseitigen Pyramide gehören oder umgekehrt. Die hierhin gehörigen Substanzen, rechtsweinsaures Antimonyl-Baryum + Kaliumnitrat und das analoge Bleisalz, zeigen zwar nur äusserlich holoëdrische Formen, wie ∞P, P, $0P$, indess beweisen ihre Aetzfiguren die Zugehörigkeit zur trapezoëdrischen Hemiëdrie.

Den Indexsymbolen setzt man in dieser Abtheilung den Buchstaben γ vor.

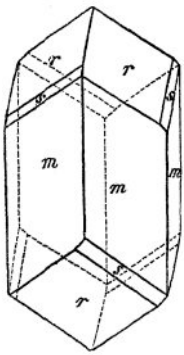
(661) Rhomboëdrische Tetartoëdrie. Wendet man auf die in Folge der rhomboëdrischen Hemiëdrie aus den dihexagonalen Pyramiden entstandenen Scalenoëder noch das Gesetz der pyramidalen Hemiëdrie an, so gehen aus denselben tetartoëdrische Formen hervor, welche die Gestalt eines Rhomboëders besitzen, indess ihrer Stellung nach von einem solchen (erster Art), wie es die rhomboëdrische Hemiëdrie aus einer Protopyramide hervorruft, verschieden sind. Da dieselben weder die Flächenlage einer Proto-, noch die einer Deuteropyramide besitzen, so bezeichnet man sie als Rhomboëder dritter Art. Die in Fig. 350, welche ein positives Scalenoëder darstellt, weiss gelassenen Flächen, wovon eine im vorderen oberen Dodekanten rechts liegt, würden ein solches Rhomboëder dritter Art liefern, welches man als rechtes positives bezeichnen kann; die schraffirten, wovon eine in dem genannten Dodekanten links liegt, würden ein eben solches geben, welches sich von dem ersteren nur durch seine Stellung unterscheidet und als linkes positives zu bezeichnen wäre. Ganz analog würde das entsprechende negative Scalenoëder zwei negative Rhomboëder liefern; sämmtliche vier Formen kann man bezeichnen als $\frac{+mRn}{2}r$, $\frac{+mRn}{2}l$, $\frac{-mRn}{2}r$, $\frac{-mRn}{2}l$. Durch

Fig. 350.



Drehung um die Hauptachse können sie alle in parallele Stellung gebracht werden. Die Deuteropyramiden, dem Gesetze der rhomboëdrischen Tetartoëdrie unterworfen, liefern je zwei Rhomboëder zweiter Art, welche man als rechtes und linkes $\frac{mP2}{4}r$ und $\frac{mP2}{4}l$ bezeichnen kann, wobei der Nenner 4 bedeuten soll, dass zwar nur die Hälfte der Flächen von $mP2$ verschwindet, die entstehenden Rhomboëder aber doch als tetartoëdrische Formen zu betrachten sind, da Rhomboëder als Theilgestalten der Deuteropyramiden nur in dieser Tetartoëdrie möglich sind. Die Protopyramiden zerfallen in je zwei Rhomboëder erster Art; zwischen ihnen und den Rhomboëdern zweiter Art nehmen diejenigen dritter Art eine Zwischenstellung ein. Die dihexagonalen Prismen liefern je zwei Tritoprismen, während Protoprisma, Deuteroprisma und Basis äusserlich unverändert bleiben. Ausgezeichnete Beispiele für die rhomboëdrische Tetartoëdrie bieten Dioptas und Phenakit, an welchen Rhomboëder zweiter und dritter Art in Combinationen auftreten. An dem Dioptaskrystalle (Fig. 351) ist $m = \infty P2$ und $r = -2R$, wobei das hier fehlende Spaltungsrhomboëder, dessen Flächen die Polkanten von r gerade abstumpfen, als $+R$ genommen wird; zwischen r und m treten nun sechs Flächen s auf, welche einem rechten negativen Rhomboëder dritter Art $\frac{-2R^{7}/_{6}}{2}r$ angehören. In diese Abtheilung ist auch der dem Kalkspath krystallographisch sehr nahestehende und früher mit demselben für isomorph gehaltene Dolomit zu rechnen, da an seinen Krystallen nicht selten Rhomboëderflächen dritter Art erscheinen und die Aetzfiguren auf R gänzlich unsymmetrisch sind, was der rhomboëdrischen Hemiëdrie widerspricht.

Fig. 351.

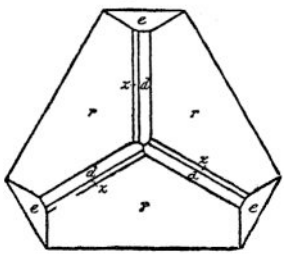


Um bei den Indexsymbolen anzudeuten, dass eine Substanz rhomboëdrisch-tetartoëdrisch krystallisirt, setzt man denselben die beiden Buchstaben $\varkappa\pi$ vor, z. B. $\frac{+R3}{2}r = \varkappa\pi\{21\bar{3}1\}$.

(662) Tritt zur rhomboëdrischen Tetartoëdrie noch Hemimorphismus nach der Hauptachse, so entstehen aus den Rhomboëdern erster, zweiter und dritter Art je zwei, eine obere und eine untere, offene trigonale Pyramiden derselben Art. Den drei Arten trigonaler Pyramiden entsprechen drei Arten von trigonalen dreiflächigen Prismen: zwei trigonale Prismen erster Art $+\frac{\infty R}{2}$ und $-\frac{\infty R}{2}$ (ähnlich wie bei den rhomboëdrisch-hemimorphen Krystallen),

zwei Prismen, ein rechtes und ein linkes, zweiter Art $\frac{\infty P2}{2}r$ und $\frac{\infty P2}{2}l$, endlich vier trigonale Prismen dritter Art, ein rechtes und ein linkes positives, sowie ein rechtes und ein linkes negatives $+\frac{\infty Pn}{4}r$, $+\frac{\infty Pn}{4}l$, $-\frac{\infty Pn}{4}r$, $-\frac{\infty Pn}{4}l$[1]). Auch die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Die dieser Abtheilung angehörigen Krystalle sind als rechte und linke zu unterscheiden, welche zu einander enantiomorph sind. Ein Beispiel liefert das Natriumperjodat (überjodsaures Natrium), wovon Fig. 352 einen linken Krystall, von oben in der Richtung der Hauptachse gesehen, darstellt.

Fig. 352.



Davon ist $r = \frac{+R}{2}$ (obere positive trigonale Pyramide erster Art), $e = \frac{-2R}{2}$ (obere negative Pyramide erster Art), $d = \frac{-1/2\,R}{2}$ (obere negative Pyramide erster Art) und $z = \frac{-1/2\,R3}{4}r$ (obere rechte negative Pyramide dritter Art). Zuweilen erscheint auch eine linke trigonale Pyramide zweiter Art. Auf der entgegengesetzten Seite wird der Krystall von der unteren Basis begrenzt. Solche Krystalle drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links, die enantiomorphen nach rechts. Je ein rechts- und ein linksdrehender Krystall sind symmetrisch zu einander nach einer Fläche von $0R$ und verwachsen wohl nach einer solchen zu einem Zwilling, indem sie die einzelne Basisfläche nach aussen wenden.

(663) Trapezoëdrische Tetartoëdrie. Wendet man gleichzeitig das Gesetz der trapezoëdrischen und der rhomboëdrischen Hemiëdrie auf die zwölfseitigen Pyramiden an, so bleibt von je vier zwischen zwei gewöhnlichen Symmetrieebenen erster Art liegenden Flächen nur eine übrig, und zwar in den auf einander folgenden Räumen einmal

[1]) Es wurde schon S. 898 darauf hingewiesen, dass die rhomboëdrische Tetartoëdrie, verbunden mit Hemimorphismus, eine Ogdoëdrie (Achtelflächigkeit) darstellt. Insofern sind aber die angewandten Zeichen $+\frac{\infty R}{2}$, $\frac{\infty P2}{2}r$, $\frac{+R}{2}$, $\frac{-1/2\,R3}{4}r$ u. s. w. nicht ganz entsprechend, da sie in jedem Falle nur andeuten, der wie vielte Theil der Flächen der betreffenden Form (∞R, $\infty P2$ u. s. w.) erhalten bleibt, nicht aber allgemein das Vorhandensein der Ogdoëdrie ausdrücken. Es mangelt noch an einer nach dieser Richtung hin consequenten Bezeichnungsweise im Anschlusse an die Naumann'schen Symbole.

eine obere und einmal eine untere, welche zugleich abwechselnd rechts oder links liegt. Bezeichnet man die auf einander folgenden Flächen der genannten Pyramiden oben und unten mit 1 bis 12, je zwei in einem Dodekanten liegend:

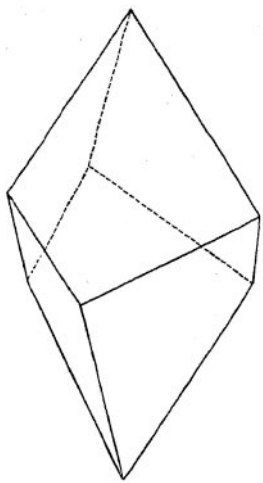
oben . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12,
unten . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12,

so bleiben davon unter der Einwirkung der Tetartoëdrie jedesmal im Ganzen sechs Flächen übrig, und zwar entweder die unter I, II, III oder IV aufgeführten:

I.	oben . . .	—	2	—	—	—	6	—	—	—	10	—	—
	unten . . .	—	—	3	—	—	—	7	—	—	—	11	—
II.	oben . . .	1	—	—	—	5	—	—	—	9	—	—	—
	unten . . .	—	—	—	4	—	—	—	8	—	—	—	12
III.	oben . . .	—	—	—	4	—	—	—	8	—	—	—	12
	unten . . .	1	—	—	—	5	—	—	—	9	—	—	—
IV.	oben . . .	—	—	3	—	—	—	7	—	—	—	11	—
	unten . . .	—	2	—	—	—	6	—	—	—	10	—	—

Im ersteren Falle verschwinden z. B. durch die rhomboëdrische Hemiëdrie oben 3, 4, 7, 8, 11, 12, unten 1, 2, 5, 6, 9, 10, dann von den übrig gebliebenen noch durch die trapezoëdrische Hemiëdrie oben 1, 5, 9, unten 4, 8, 12; es bleiben also nur oben 2, 6, 10, unten 3, 7, 11. Die jedesmal bleibenden und sich stärker ausdehnenden Flächen bilden ein sogenanntes trigonales Trapezoëder. Solcher Trapezoëder entstehen also aus der zwölfseitigen Pyramide im Ganzen vier. Sie werden von sechs Trapezoiden umschlossen und zeigen drei obere und drei untere gleiche Polkanten (Fig. 353). Sie besitzen, wie die Formen dieser Abtheilung überhaupt, keine Symmetrieebene mehr. Bezeichnet man nun diejenigen oberen Dodekanten, in welchen die Flächen 1, 2; 5, 6; 9, 10 liegen, als positive, and die anderen mit den Flächen 3, 4; 7, 8; 11, 12 als negative, so liegen die oberen Flächen bei I. rechts in positiven, bei II. links in positiven, bei III. rechts in negativen, bei IV. links in negativen Dodekanten; hiernach bezeichnet man die vier Trapezoëder I. als rechtes positives $+\frac{mPn}{4}r$ (Fig. 353), II. als linkes posi-

Fig. 353.



tives $+\frac{mPn}{4}l$, III. als rechtes negatives $-\frac{mPn}{4}r$ und IV. als linkes negatives $-\frac{mPn}{4}l$. Das rechte positive und das linke positive Trapezoëder sind unter sich enantiomorph, ebenso das rechte und das linke negative. Das rechte positive und das rechte negative hingegen, sowie andererseits das linke positive und das linke negative unterscheiden sich nur durch ihre Stellung; sie sind gegen einander um 60^0 um die Hauptachse gedreht. Es ist dies auch aus der Aufeinanderfolge der Flächen bei I. bis IV. zu ersehen. Die trigonalen Trapezoëder treten nur in Combinationen auf.

Die dihexagonalen Prismen gehen unter der Einwirkung der trapezoëdrischen Tetartoëdrie in zwei sechsflächige ditrigonale Prismen über, welche die Zeichen $\frac{\infty Pn}{4}r$ und $\frac{\infty Pn}{4}l$ erhalten. Bezeichnet man die Flächen der holoëdrischen Formen mit 1 bis 12, so bleiben davon entweder 2, 3, 6, 7, 10, 11 (darunter die in den oberen positiven Dodekanten rechts gelegenen) oder 1, 4, 5, 8, 9, 12 (darunter die entsprechend links gelegenen). Die ditrigonalen Prismen besitzen drei schärfere und drei stumpfere Kanten, welche mit einander abwechseln. Die stumpferen Kanten schärfen in Combination mit dem Protoprisma dessen abwechselnde Kanten zu. Die Deuteropyramiden behalten von ihren sechs oberen und sechs unteren Flächen nur je drei, welche zu zweien über einander liegend in drei horizontalen Randkanten zusammenstossen. In Folge dessen gehen sie in zwei trigonale Pyramiden resp. Doppelpyramiden über, welche die Symbole $\frac{mP2}{4}r$ und $\frac{mP2}{4}l$ erhalten. Ihre Flächen haben die Form gleichschenkeliger Dreiecke; sie besitzen drei obere und drei untere gleiche Polkanten. Entsprechend den Deuteropyramiden zerfällt das Deuteroprisma in zwei dreiseitige (trigonale) Prismen $\frac{\infty P2}{4}r$ und $\frac{\infty P2}{4}l$ mit Kanten von 60^0. Die Flächen dieser Prismen stumpfen die abwechselnden Kanten des Protoprismas gerade ab.

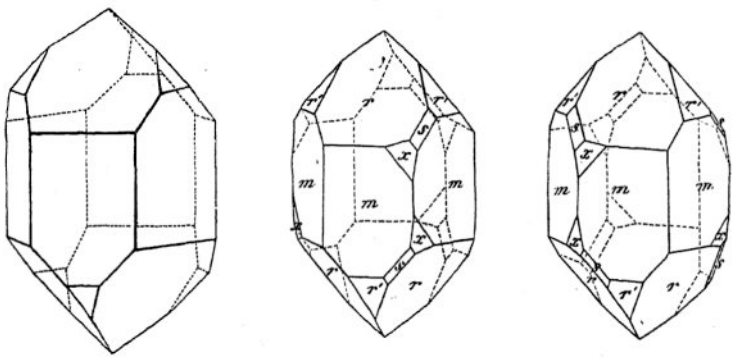
Die Protopyramiden erscheinen in dieser Abtheilung als Rhomboëder $\pm mR$, während endlich das Protoprisma und die Basis äusserlich unverändert bleiben und mit ∞R und $0R$ bezeichnet werden.

Den Indexsymbolen setzt man hier die Buchstaben $\varkappa\gamma$ vor.

(664) Beispiele für diese Tetartoëdrie bieten der Quarz, der Zinnober, die unterschwefelsauren Salze von Blei, Calcium und Strontium u. a. Wegen der Enantiomorphie sind zwei Arten von Krystallen, rechte und linke, zu unterscheiden, welche auch die Polarisationsebene des Lichtes in entgegengesetzter Richtung drehen. Besonders wichtig ist der Quarz. Seine Krystalle sind oft scheinbar holoëdrisch, indem an

denselben $+R$ und $-R$ im Gleichgewichte als hexagonale Protopyramide (Fig. 327) oder ebenso in Combination mit ∞R (Fig. 331) auftreten. Indess lehrt dann die Beobachtung der mit Flusssäure leicht zu erhaltenden Aetzfiguren, dass nur die abwechselnden Flächen der Protopyramide gleicher Art sind; ferner sind die Aetzfiguren auf $\pm R$ und ∞R gänzlich unsymmetrisch, wie es der Tetartoëdrie entspricht. Andere Krystalle zeigen zwar gleichfalls nur ∞R, $+R$ und $-R$, indess erscheinen dabei die beiden Rhomboëder nicht mehr wie eine holoëdrische Pyramide, sondern $+R$ herrscht vor und $-R$ tritt mehr oder weniger zurück (Fig. 354). Die abwechselnden Endflächen sind also stärker ausgedehnt, die anderen kleiner. Manchmal fällt auch das negative Rhomboëder ganz weg, so dass die Combination nur aus ∞R und $+R$ besteht. Eine solche, scheinbar rhomboëdrisch-hemiëdrische Ausbildungsweise kommt namentlich bei der als Amethyst bezeichneten Varietät des Quarzes vor. Am Bergkrystalle endlich beobachtet man häufig solche Flächen, deren unvollzähliges Auftreten die

Fig. 354. Fig. 355 *a*. Fig. 355 *b*.



Existenz der Tetartoëdrie beweist. Zunächst gehören hierhin diejenigen Krystalle, an denen ausser ∞R, $+R$ und dem im Gegensatze hierzu manchmal mehr matten $-R$ die trigonale Pyramide $s = \frac{2P2}{4} rl$ erscheint. Dieselbe tritt meist in Form kleiner, rhombischer Flächen auf, welche die abwechselnden, von $+R$, $-R$ und ∞R gebildeten Ecken (vergl. Fig. 331) abstumpfen. Es sind immer zwei über einander, d. h. an derselben Prismenkante oben und unten liegende Ecken, welche diese Flächen tragen, also im Ganzen sechs, falls der betreffende Krystall einfach (kein Zwillingskrystall) ist. Liegen die Flächen s oben rechts von $+R$, so hat man einen rechten (und rechtsdrehenden) Krystall, liegen sie links von $+R$, einen linken (und linksdrehenden). Zu den genannten Formen kommen nun häufig trigonale Trapezoëder, namentlich $x = \frac{6P^6/_5}{4} rl$. Die Art des Auftretens

dieser Form ist aus Fig. 355 *a* und *b* zu ersehen. Beide, unter sich enantiomorphe Combinationen zeigen ausser $m = \infty R$, $r = +R$ und $r' = -R$ die trigonale Pyramide $s = \frac{2P2}{4}$ (und zwar rechts [*r*] bei *a* und links [*l*] bei *b*). Nach der Lage von *s* richtet sich auch diejenige der Trapezoëderflächen *x*, welche eine Kante *s*:*m* abstumpfen. An dem rechten Quarzkrystalle *a* ist das Trapezoëder (rechts unter $+R$) als rechtes positives, an dem linken *b* (links unter $+R$) als linkes positives zu bezeichnen. Nicht selten treten neben *x* noch andere Trapezoëderflächen auf, z. B. $+\frac{4P^4/_3}{4}rl$, ferner an den rechten Quarzkrystallen ausser rechten positiven noch linke negative, an den linken Krystallen ausser linken positiven noch rechte negative Trapezoëder.

(665) Häufig verwachsen zwei gleichartige (rechte oder linke) Quarzkrystalle in der Weise mit einander, dass das eine Individuum gegen das andere um die bei beiden parallele Hauptachse um 60° gedreht ist. Bei den so entstehenden Durchwachsungszwillingen fallen die Flächen $+R$ des einen Individuums in das Niveau der Flächen $-R$ des anderen, indem $+R$ und $-R$ gleich stark ausgedehnt sind. Die Zwillingsgrenzen treten auf den Rhomboëderflächen oft dadurch deutlich hervor, dass daselbst die matten Flächen $-R$ des einen Krystalles mit den glänzenden $+R$ des anderen zusammenstossen. Eine Folge dieser Verwachsung ist es auch, dass die Flächen *s* sich an benachbarten (statt nur an den abwechselnden) Prismenkanten wiederholen können (Fig. 356). Seltener als derartige Zwillinge beobachtet man am Quarz solche, welche aus einem rechten und einem linken Krystalle mit parallelen Achsenkreuzen bestehen. Die beiden verbundenen Krystalle stehen symmetrisch zu einander nach einer Fläche von $\infty P2$ und sind, ebenso wie bei der erstgenannten Zwillingsbildung, so durch einander gewachsen, dass sie äusserlich wie ein einfacher Krystall erscheinen. Die Flächen des rechten und linken positiven Trapezoëders (beider Individuen) bilden hierbei ein scheinbares positives Scalenoëder, indem sie rechts und links unter $+R$ auftreten (Fig. 357).

Fig. 356.

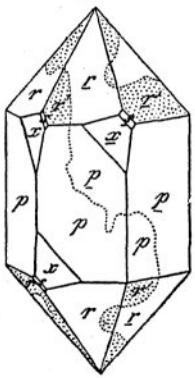
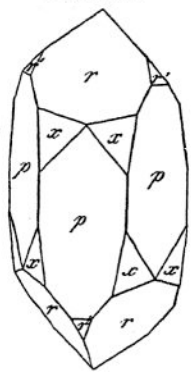


Fig. 357.

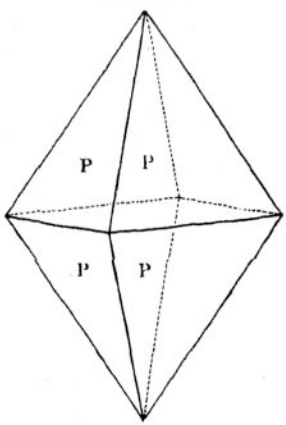


Quadratisches System.

(666) Wie im hexagonalen Systeme wird auch hier die Hauptsymmetrieachse zur krystallographischen Hauptachse (c) gewählt, während zwei gewöhnliche Symmetrieachsen gleicher Art als die beiden anderen krystallographischen Achsen dienen und Nebenachsen (a, a) genannt werden. Diese beiden liegen in einer Ebene, schneiden sich unter 90^0 und sind einander gleich, während die zu ihnen senkrechte Hauptachse länger oder kürzer ist. Zwischen den Nebenachsen und deren Winkel halbirend liegen noch zwei weitere, auf einander senkrechte gewöhnliche Symmetrieachsen, welche man wohl als Zwischenachsen bezeichnet. Die Hauptsymmetrieebene geht den Neben- und Zwischenachsen, die vier, zu je zwei gleichartigen gewöhnlichen Symmetrieebenen gehen je einer Neben- oder Zwischenachse und der Hauptachse parallel.

Die Formen des quadratischen Systems zerfallen in geschlossene, das sind die verschiedenartigen Pyramiden, und in offene, das sind die entsprechenden Prismen und die Basis. Wir beginnen mit den quadratischen Pyramiden erster Art oder Protopyramiden (Fig. 358); dieselben werden von acht gleichschenkeligen Dreiecken umschlossen, deren Grundlinien in den vier Randkanten liegen, während die Spitzen in zwei Polecken zusammentreffen. Die Polecken werden durch die Hauptachse, je zwei Randecken durch eine Nebenachse verbunden (vergl. auch Fig. 265). Die Flächen der Protopyramiden schneiden die beiden Nebenachsen stets in gleicher Entfernung vom Achsenmittelpunkte. Jedem aus irgend einer Protopyramide als Grundform abgeleiteten Achsenverhältnisse $a : c = 1 : c$ entspricht aber für die Krystalle derselben Substanz eine ganze Reihe von möglichen Pyramiden, deren Flächen die Hauptachse in verschiedener Entfernung vom Mittelpunkte treffen, ganz ebenso, wie es im hexagonalen Systeme der Fall ist. Das Symbol für die Grundform ist $a:a:c$ oder $P\{111\}$, für eine Pyramide, deren Flächen die Hauptachse in der $m$fachen Entfernung schneiden, also $a:a:mc$ oder $mP\{hhl\}$. Quadratische Protopyramiden beobachtet man häufig z. B. am Anatas, Zinnstein und Zirkon.

Fig. 358.



Die quadratischen Pyramiden zweiter Art oder Deuteropyramiden (Fig. 359) unterscheiden sich von den Protopyramiden wesentlich durch ihre Stellung zum Achsenkreuze, indem sie im Ver-

gleiche mit jenen gleichsam um 45° um die Hauptachse gedreht sind. Deshalb verbinden die Nebenachsen die Mittelpunkte ihrer Randkanten. Im Uebrigen gleichen sie äusserlich ganz den Protopyramiden. Ihre Flächen schneiden ausser der Hauptachse nur je eine Nebenachse, gehen aber der zweiten parallel; ihr allgemeines Zeichen ist also $a:\infty a:mc$ oder $mP\infty\{h0l\}$. Beispiele liefern Anatas und Zinnstein.

Man kann die quadratischen Pyramiden erster und zweiter Art als spitze oder stumpfe bezeichnen, je nachdem der Winkel ihrer Randkanten grösser oder kleiner ist, als der Winkel der Octaëderkanten (109° 28′). Fig. 359 stellt eine spitze, Fig. 360 eine stumpfe Protopyramide dar.

Fig. 359.

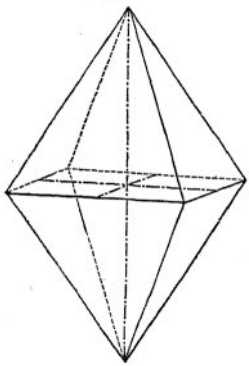


Fig. 360.

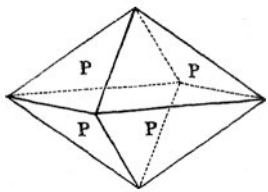
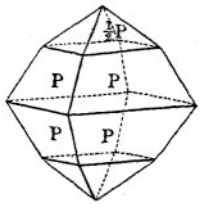


Fig. 361.



Häufig kommen mehrere Protopyramiden oder Protomit Deuteropyramiden in Combinationen vor. So zeigt Fig. 361 eine Combination von P mit $^1/_2 P$, Fig. 362 eine solche von P mit $P\infty$. Die Deuteropyramide $P\infty$ stumpft die Polkanten der Grundform P gerade ab.

Fig. 363.

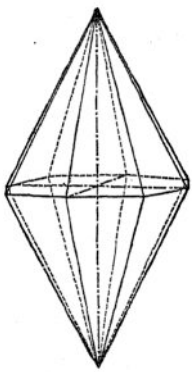
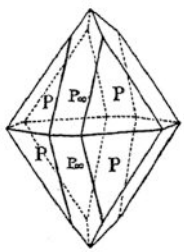


Fig. 362.



Die achtseitigen oder ditetragonalen Pyramiden (Fig. 363) stellen den allgemeinsten Fall einer quadratischen Form dar, indem ihre Flächen sämmtliche drei Achsen in ungleichen Abständen vom Mittelpunkte schneiden.

Ihr allgemeines Zeichen ist deshalb $a:na:mc = mPn\{hkl\}$. Sie werden von 16 ungleischseitigen Dreiecken umschlossen, von ihren 16 Polkanten sind 8 länger und schärfer, 8 kürzer und stumpfer, sie liegen in den gewöhnlichen Symmetrieebenen. Meist treten diese Pyramiden untergeordnet auf, so beim Anatas und Vesuvian.

(667) Die offenen Formen des quadratischen Systems gehen wie die hexagonalen aus den geschlossenen hervor, indem der auf die Haupt-

achse bezügliche Coëfficient der letzteren entweder $= 0$ oder $= \infty$ wird. Setzt man in den Zeichen mP der Protopyramiden $m = 0$, so erhält man die zur Hauptachse senkrechte Basis $0P\{001\}$; wird $m = \infty$, so entsteht das Protoprisma $\infty P\{110\}$ mit vier parallelen rechtwinkeligen Kanten (Fig. 364 stellt beide in Combination dar).

Fig. 364.

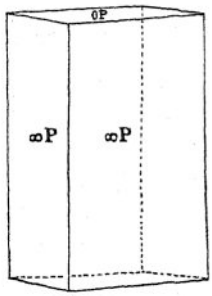


Fig. 365.

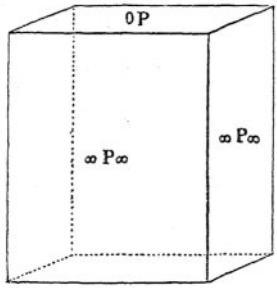
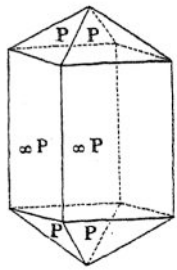


Fig. 366.



Wächst im Symbol $mP\infty$ der Deuteropyramiden m bis in's Unendliche, so erhält man das Deuteroprisma $\infty P\infty\{100\}$ (Fig. 365 combinirt mit $0P$). Ebenso gehen aus den achtseitigen Pyramiden die

Fig. 367.

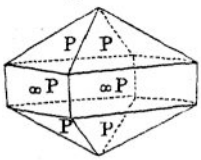


Fig. 368.

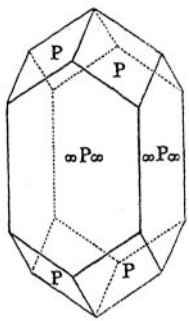


Fig. 369.

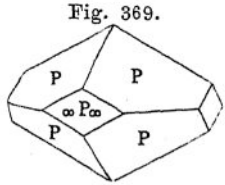


Fig. 370.

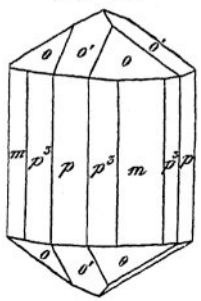
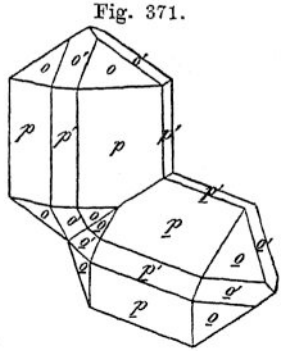


Fig. 371.



achtseitigen Prismen $\infty Pn\{hk0\}$ hervor, welche acht, zu je vier abwechselnd gleiche Kanten besitzen. Die offenen Formen finden sich sehr häufig, z. B. am Zinnstein, Anatas und Vesuvian.

Wird im Zeichen mPn der achtseitigen Pyramiden $n = 1$, so gehen sie in Protopyramiden über, wird $n = \infty$, so resultiren Deuteropyramiden. In derselben Beziehung stehen das Proto- und das

Deuteroprisma zu dem achtseitigen Prisma ∞Pn. Ein paar einfache Combinationen zeigen noch Fig. 366 bis 369; Fig. 366 und 367 das Protoprisma mit der Grundform, wobei ∞P vorherrscht oder mehr untergeordnet auftritt, Fig. 368 und 369 die Grundform mit vorherrschendem oder untergeordnetem Deuteroprisma. Die Flächen der Protopyramide treten am Protoprisma (Fig. 366) als vierflächige Zuspitzungen von den Flächen, am Deuteroprisma (Fig. 368) als solche von den Kanten aus auf. Die Basis stumpft die Polecken der verschiedenen Pyramiden gerade ab.

(668) Eine flächenreichere Combination, wie sie am Zinnstein beobachtet wird, ist in Fig. 370 wiedergegeben. Daselbst ist $m = \infty P$, $p = \infty P\infty$, $p^3 = \infty P3$, $o = P$, $o' = P\infty$. Häufig sind Zwillinge des genannten Minerales, wie der in Fig. 371 dargestellte; hier ist

Fig. 372.

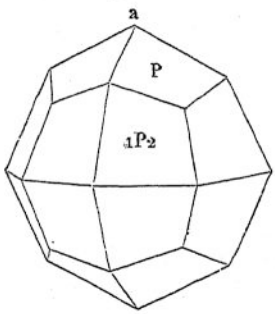


Fig. 373.

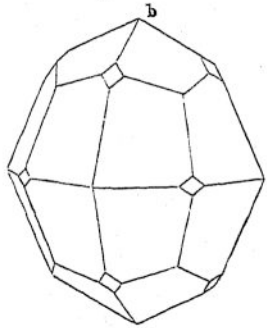
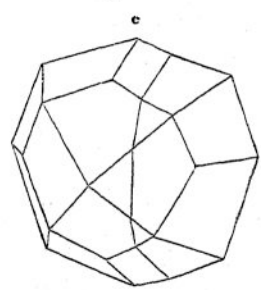


Fig. 374.



$p = \infty P$, $p' = \infty P\infty$ und Zwillingsebene eine Fläche der Deuteropyramide $o' = P\infty$. Vorn und hinten fallen p' und $\underline{p}'$ in eine Ebene, weil sie normal zur Zwillingsebene sind. Das Achsenverhältniss des Zinnsteins ist $a:c = 1:0{,}672$; die beiden Hauptachsen der zum Zwilling verbundenen Krystalle bilden mit einander einen Winkel von $112^0\ 10'$. In das quadratische System kann man auch den Leucit stellen, dessen Krystalle gewöhnlich wie Fig. 372 erscheinen, also wie das reguläre Ikositetraëder $2\,O2$, weshalb man ihn früher auch allgemein für regulär hielt. Erst genaue Winkelmessungen ergaben, dass das scheinbare Ikositetraëder $2\,O2$ aufzufassen ist als eine Combination der Grundform P mit der achtseitigen Pyramide $4P2$, wobei $a:c = 1:0{,}5264$ (wäre die Form genau gleich $2\,O2$, so wäre $a:c = 1:0{,}5$); auch durch ihre Aetzfiguren unterscheiden sich die Flächen P von denen der achtseitigen Pyramide. Treten noch die Flächen des scheinbaren Dodekaëders (Fig. 373) hinzu, so sind vier derselben zu deuten als ∞P, die acht übrigen als Deuteropyramide $2P\infty$. Nun sind aber alle Leucitkrystalle Zwillinge nach $2P\infty$, wie einen solchen Fig. 374 für den einfachsten Fall darstellt, wobei jedoch die Zwillingsbildung nach mehreren Flächen von $2P\infty$ stattfindet und eine wiederholte

ist. Die Leucitkrystalle sind dadurch sehr complicirt zusammengesetzt, und ihre Winkel nähern sich in Folge der Zwillingsverwachsung noch mehr denjenigen einer regulären Form. Der Leucit gehört also wie der Boracit zu den mimetischen Krystallen. Die ihm eigenthümliche Doppelbrechung verliert er ebenso wie dieser bei hinreichendem Erhitzen, wobei zugleich die durch die Zwillingsbildung verursachte Flächenstreifung verschwindet; seine Krystalle sind dann in der That regulär. Da beim Erkalten wieder der ursprüngliche Zustand eintritt, so nimmt man an, der Leucit habe sich bei einer höheren Temperatur gebildet und seine Krystalle seien ursprünglich regulär gewesen, beim Sinken der Temperatur jedoch in eine andere, doppeltbrechende, nicht reguläre Modification übergegangen. Da nach neueren Untersuchungen der Leucit eine schwache optische Zweiachsigkeit verräth und Zwillingsbildung auch nach ∞P stattzufinden scheint, was im quadratischen Systeme, wo die Flächen ∞P Symmetrieebenen entsprechen, nicht möglich ist, so könnte derselbe auch dem rhombischen Systeme angehören.

Hemiëdrien des quadratischen Systems.

(669) Wie im hexagonalen Systeme, so können auch im quadratischen die holoëdrischen Formen zunächst einem Hemimorphismus nach der Hauptachse unterliegen, wodurch eine holoëdrisch-hemimorphe Abtheilung entsteht. Dann giebt es drei mögliche Gesetze der Hemiëdrie, welche zu einer sphenoidisch-hemiëdrischen, einer pyramidal- und einer trapezoëdrisch-hemiëdrischen Abtheilung führen. Eine Verbindung der sphenoidischen Hemiëdrie mit Hemimorphismus nach der Hauptachse führt zu Symmetrieverhältnissen, welche dem quadratischen Systeme nicht mehr entsprechen. Verbindet sich mit den beiden letzten Hemiëdrien Hemimorphismus nach der Hauptachse, so ist das Resultat für beide dasselbe, weshalb man nur von einer hemiëdrisch-hemimorphen Abtheilung sprechen kann. Kommt endlich zur sphenoidischen Hemiëdrie die pyramidale hinzu, so entstehen tetartoëdrische Formen. Da jedoch noch kein Beispiel der quadratischen Tetartoëdrie bekannt ist, so können wir diese Abtheilung übergehen.

In der holoëdrisch-hemimorphen Klasse zerfallen die Proto-, Deutero- und achtseitigen Pyramiden in je zwei, eine obere und eine untere, offene einfache Pyramiden gleicher Art, desgleichen die Basis in eine obere und eine untere Fläche, während die Prismen äusserlich unverändert bleiben. Von den hierhin zu rechnenden Substanzen nennen wir das Succinjodimid ($C_4H_4O_2NJ$), dessen Krystalle sich auch durch die polare Pyroelektricität nach der Hauptachse, sowie durch die Symmetrieverhältnisse der Aetzfiguren auf ∞P

(symmetrisch nach rechts und links, nicht aber mehr nach oben und unten) als hierhin gehörig erweisen.

(670) Die sphenoidische Hemiëdrie entspricht der tetraëdrischen des regulären Systems, indem dabei die in den abwechselnden (von der Hauptsymmetrieebene und den beiden gewöhnlichen Symmetrieebenen erster Art gebildeten) Octanten gelegenen Flächen verschwinden, während sich die anderen stärker ausdehnen. Dadurch entstehen aus den Protopyramiden je zwei Sphenoide, welche von vier gleichschenkeligen Dreiecken umschlossen werden und sich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem das eine gegen das andere um die Hauptachse um 90° gedreht ist (Fig. 375 und 376). Ihr allgemeines Zeichen ist $+\frac{mP}{2}$ und $-\frac{mP}{2}$; sie besitzen äusserlich um so mehr Aehnlichkeit mit dem Tetraëder, je näher die betreffende Pyramide in ihren Winkeln dem

Fig. 375.

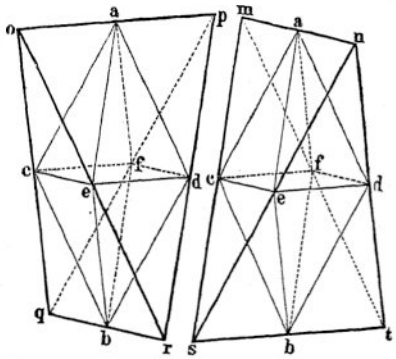
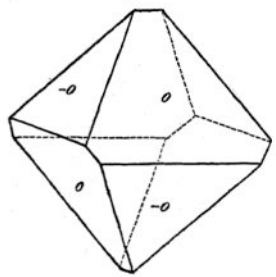


Fig. 376.

Fig. 377.



Octaëder steht. Dies ist auch der Grund, weshalb die in Fig. 377 dargestellte Combination von $o = +\frac{P}{2}$ und $-o = -\frac{P}{2}$ des Kupferkieses, bei welcher beide Sphenoide fast im Gleichgewichte sind, äusserlich einem Octaëder sehr ähnlich ist.

Aus den achtseitigen Pyramiden entstehen in Folge dieser Hemiëdrie je zwei, ein positives und ein negatives, quadratische Scalenoëder, $\frac{mPn}{2}$, welche von acht ungleichseitigen Dreiecken umschlossen werden. Fig. 378 (a f. S.) stellt ein solches in positiver Stellung dar. Die übrigen Formen bleiben unter dem Einflusse der sphenoidischen Hemiëdrie äusserlich unverändert. Die hierhin zu rechnenden Krystalle sind noch symmetrisch nach den beiden gewöhnlichen Symmetrieebenen zweiter Art. Dieser Abtheilung gehört, wie bemerkt, der Kupferkies an, ferner das zweifach saure Kaliumphosphat (KH_2PO_4)

und das entsprechende arsensaure Salz, welche beide zwar keine Sphenoide oder Scalenoëder aufweisen, indess durch ihre Aetzfiguren auf $\infty P\infty$ und $P\infty$ erkennen lassen, dass sie sphenoidisch-hemiëdrisch krystallisiren.

(671) Bei der pyramidalen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den vier abwechselnden, von je einer gewöhnlichen Symmetrieebene erster und einer solchen zweiter Art gebildeten Räumen liegen. Dabei erleiden nur die achtseitigen Pyramiden und die achtseitigen Prismen eine Gestaltveränderung, die übrigen Formen bleiben äusserlich unberührt. Aus den achtseitigen Pyramiden gehen die äusserlich den Proto- und Deuteropyramiden gleichenden, von acht gleichschenkeligen Dreiecken umschlossenen Pyramiden dritter Art oder Tritopyramiden $\pm \frac{mPn}{2}$ hervor. Dieselben nehmen eine Zwischenstellung zwischen derjenigen einer Proto- und der einer Deuteropyramide ein; durch Drehung um die Hauptachse können sie mit diesen in gleiche Stellung gebracht werden (vergl. die entsprechenden Tritopyramiden des hexagonalen Systems). Die achtseitigen Prismen verwandeln sich unter dem Einflusse der pyramidalen Hemiëdrie in vierseitige rechtwinkelige Prismen dritter Art (von Zwischenstellung) oder Tritoprismen $\pm \frac{\infty Pn}{2}$, welche zu dem Proto- und Deuteroprisma genau in derselben Beziehung stehen, wie die Tritopyramiden zu den Proto- und Deuteropyramiden. Tritopyramiden und Tritoprismen erscheinen meist untergeordnet in Combinationen. Die Formen dieser Abtheilung besitzen nur noch eine Symmetrieebene, parallel zur Basis. Hierhin gehört z. B. der Scheelit. Die in Fig. 379 wiedergegebene Combination desselben zeigt $e = P\infty$, $o = P$, $s = +\frac{3P3}{2}$ (rechts von o), $h = -\frac{P3}{2}$ (links von o).

Fig. 378.

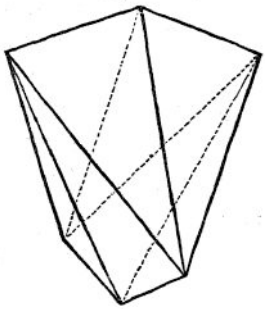
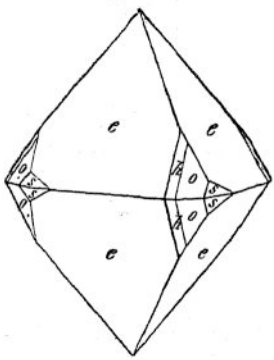


Fig. 379.



(672) Bei der trapezoëdrischen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den acht abwechselnden, von sämmtlichen Symmetrieebenen gebildeten Räumen gelegen sind. In Folge dessen erleiden nur die achtseitigen Pyramiden eine Formveränderung, alle übrigen Gestalten bleiben äusserlich unverändert. Dehnen sich bei einer acht-

seitigen Pyramide acht abwechselnd oben und unten gelegene Flächen stärker aus, während die anderen verschwinden, so entsteht ein von ungleichseitigen Vierecken umschlossenes, quadratisches Trapezoëder. Die ausgefallenen Flächen liefern ein eben solches Trapezoëder, welches jedoch mit dem ersten nicht congruent, sondern dazu enantiomorph ist. Beide besitzen selbst keine Symmetrieebene mehr, sind aber zu einander symmetrisch nach irgend einer Symmetrieebene der holoëdrischen Formen, also nach $0P$, ∞P und $\infty P\infty$. Man unterscheidet sie als rechtes und linkes Trapezoëder $\frac{mPn}{2}r$ und $\frac{mPn}{2}l$, je nachdem ihre Flächen rechts oder links in den oberen Octanten liegen.

Da quadratische Trapezoëder bisher an Krystallen noch nicht beobachtet wurden, so beurtheilt man die Zugehörigkeit zu dieser Abtheilung nach den Aetzfiguren und rechnet auch die circularpolarisirenden Krystalle des quadratischen Systems hierhin, weil dieselben keinen Hemimorphismus nach der Hauptachse, wie ihn die folgende gleichfalls mit Enantiomorphie verbundene Abtheilung aufweist, erkennen lassen. Als trapezoëdrisch-hemiëdrisch sind demgemäss z. B. zu betrachten Nickelsulfat ($NiSO_4 + 6$ aq.), dessen Aetzfiguren auf $0P$ einem rechten oder linken quadratischen Trapezoëder entsprechen, wonach die Krystalle in rechte und linke zerfallen, ferner rechtsweinsaures Antimonylkalium + Natriumsulfat ($C_4H_4O_6(SbO)K.Na_2SO_4$), dessen Aetzfiguren auf ∞P gänzlich unsymmetrisch sind, und das stets linksdrehende, also nur in einer Modification bekannte Strychninsulfat mit sechs Molekeln Krystallwasser, welches sich ausserdem durch seine Aetzerscheinungen als hierhin gehörig erweist.

Den Miller'schen Symbolen setzt man in der sphenoidisch-hemiëdrischen Abtheilung den Buchstaben $\varkappa$, in der pyramidal-hemiëdrischen π und in der trapezoëdrischen γ vor.

In der hemiëdrisch-hemimorphen Klasse zerfallen die quadratischen Pyramiden erster, zweiter und dritter Art der pyramidalen Hemiëdrie in je zwei, eine obere und eine untere, offene Pyramiden derselben Art, ferner die Basis in eine obere und eine untere Fläche. Die Prismen erscheinen als quadratische Prismen erster, zweiter und dritter Art. Man kennt nur ein paar Beispiele dieser Abtheilung, darunter den dem Scheelit in seinen Formen sehr nahestehenden und früher mit demselben für isomorph und für pyramidal-hemiëdrisch gehaltenen Wulfenit, von welchem zuweilen Krystalle mit deutlicher hemimorpher Ausbildung beobachtet wurden.

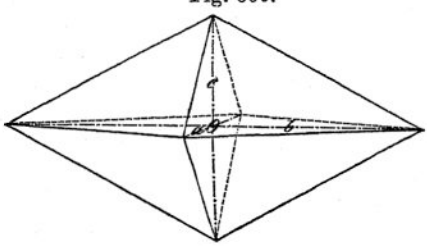
Rhombisches System.

(673) Im rhombischen Systeme giebt es keine Hauptsymmetrieachse mehr, sondern nur drei, unter sich ungleichartige, gewöhnliche Symmetrieachsen, welche man auch zu krystallographischen Achsen

wählt. Dieselben stehen auf einander senkrecht und sind ungleich lang. Eine der drei Achsen wird zur Verticalachse gewählt und mit c bezeichnet, ihre Wahl beruht auf einer Uebereinkunft bei jeder einzelnen rhombisch krystallisirenden Substanz. Die beiden anderen Achsen, welche parallel der Basis $0P$ gehen, werden als längere Diagonale der von ∞P begrenzten Basis oder Makrodiagonale b und als kürzere Diagonale derselben oder Brachydiagonale a unterschieden. Man stellt die Krystalle so auf, dass b von rechts nach links verläuft, während a dem Beschauer zugewendet ist. Das Achsenverhältniss $a:b:c$ ist ein irrationales, da die drei Achsen ungleichwerthig sind. Gewöhnlich setzt man $b = 1$, dann ist $a < 1$, $c \gtrless 1$. Das Achsenverhältniss des Schwerspaths $a:b:c$ ist z. B. $= 0{,}7622..$: 1 : 1,2416.. Die drei Symmetrieebenen fallen mit den Achsenebenen ab, ac und bc zusammen; man bezeichnet sie auch als basischen, brachydiagonalen und makrodiagonalen Hauptschnitt. Die geschlossenen Formen dieses Systems sind die Pyramiden, die offenen die Prismen, zum Theil Domen genannt und die drei Endflächen oder Pinakoide.

Die rhombischen Pyramiden (Fig. 380) werden von acht ungleichseitigen Dreiecken umschlossen. Die acht Polkanten sind zweierlei Art, je nachdem sie im brachy- oder im makrodiagonalen Hauptschnitte liegen, die vier im basischen Hauptschnitte liegenden Randkanten sind gleicher Art. Je zwei gegenüber liegende Ecken werden durch eine Achse verbunden. Wegen der Unabhängigkeit der drei Achsen von einander ist nun bei jeder rhombisch krystallisirenden Substanz eine grosse Zahl von Pyramiden möglich, welche sich in drei Reihen ordnen lassen. Geht man von der zur Grundform gewählten Pyramide $a:b:c = P$ aus, so sind zu unterscheiden:

Fig. 380.



1. Protopyramiden von dem allgemeinen Zeichen $a:b:mc = mP\{hhl\}$; sie stehen zur Grundform in derselben Beziehung, wie die Protopyramiden des quadratischen und hexagonalen Systems zur Grundpyramide. Beispiele: $2P\{221\}$, $^1/_3 P\{113\}$.

2. Makropyramiden, welche sich von den Protopyramiden durch die längere Makrodiagonale nb unterscheiden, so dass ihr allgemeines Symbol wird: $a:nb:mc$ oder $m\breve{P}n\{hkl\}_{(h>k)}$, wobei sich also m auf die Verticalachse und n (grösser als 1) auf die Makrodiagonale bezieht. Das Zeichen der Länge — über P deutet an, dass hier die längere der beiden horizontalen Achsen vervielfacht wird. Beispiele: $\breve{P}2\{212\}$, $3\breve{P}^3/_2\{321\}$.

3. Brachypyramiden mit dem allgemeinen Symbole $na:b:mc = m\breve{P}n\{hkl\}_{(h<k)}$, bei welchen also die Brachydiagonale vervielfacht ist. Der Coëfficient n bezieht sich hier auf die Brachydiagonale, was durch das Zeichen der Kürze ˘ über P angedeutet wird. Beispiele: $\breve{P}2\{122\}$, $4\breve{P}^4/_3\{341\}$.

(674) Aus den genannten geschlossenen Formen gehen nun die offenen hervor, indem der Coëfficient m resp. $n = \infty$ oder indem $m = 0$ wird. Wird zunächst in dem Zeichen mP der Protopyramiden $m = \infty$, so erhält man das Protoprisma $a:b:\infty c = \infty P\{110\}$, dessen vier Flächen und demnach auch seine Kanten der Verticalachse parallel gehen. Von den Kanten sind zwei, welche an der Brachydiagonale und bei der gewöhnlichen Aufstellung vorn und hinten liegen, stumpfer, die beiden anderen, rechts und links an der Makrodiagonale gelegenen schärfer. Der horizontale Querschnitt ist ein Rhombus, dessen Diagonalen gleich der Makro- resp. Brachydiagonale sind. Wird in mP $m = 0$, so gelangt man zu der zur Verticalachse senkrechten Basis $\infty a:\infty b:c = 0P\{001\}$, welche im einfachsten Falle das Protoprisma oben und unten schliesst. Wird in dem allgemeinen Symbol $m\bar{P}n$ der Makropyramiden $m = \infty$, so entstehen daraus, ebenso wie oben das Protoprisma, die Makroprismen $a:nb:\infty c = \infty\bar{P}n\{hk0\}_{(h>k)}$; wird in dem Symbol $m\breve{P}n$ der Brachypyramiden $m = \infty$, so resultiren die Brachyprismen $na:b:\infty c = \infty\breve{P}n\{hk0\}_{(h<k)}$. Beide Formenreihen unterscheiden sich von dem Protoprisma nur durch die vervielfachte Makro- resp. Brachydiagonale (s. den horizontalen Querschnitt, Fig. 381). Sämmtliche genannte Prismen werden als verticale bezeichnet.

Fig. 381.

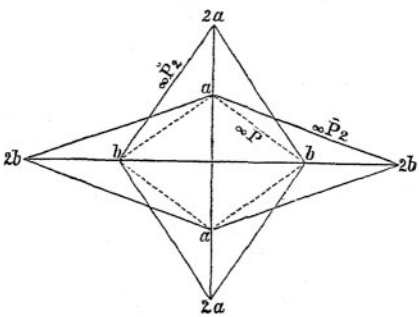
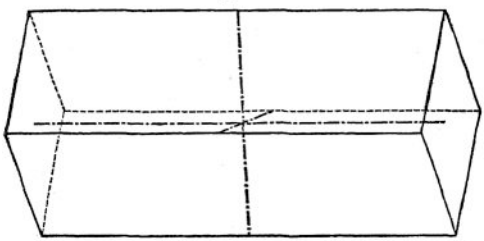


Fig. 382.



Erreicht in dem Symbole $m\bar{P}n$ der Coëfficient n den Werth ∞, so erhält man eine Reihe von vierflächigen Formen $a:\infty b:mc = m\bar{P}\infty\{h0l\}$, welche den verticalen Prismen genau entsprechen, sich jedoch von

denselben dadurch unterscheiden, dass ihre vier parallelen Kanten nicht in der Richtung der Verticalachse, sondern in derjenigen der Makrodiagonale liegen. Man nennt diese Formen Makrodomen (Fig. 382, a. v. S.). Ganz in derselben Weise geht aus den Brachypyramiden $m\breve{P}n$, wenn $n = \infty$ wird, eine Reihe von Brachydomen $\infty a : b : mc = m\breve{P}\infty\{0kl\}$ hervor, deren Flächen und Kanten der Brachydiagonale parallel gehen (Fig. 383).

Im einfachsten Falle werden die Makro- und Brachydomen (ebenso wie die verticalen Prismen durch die Basis) durch die beiden anderen Endflächen oder Pinakoide geschlossen. Bei den Makrodomen (Fig. 382) ist es das Brachypinakoid, d. i. ein Flächenpaar, welches der Verticalachse und der Brachydiagonale parallel geht, also zur Makrodiagonale senkrecht steht. Es erhält das Zeichen $\infty a : b : \infty c$ oder $\infty\breve{P}\infty\{010\}$; es liegt in Fig. 382 rechts und links. Die Brachydomen

Fig. 383.

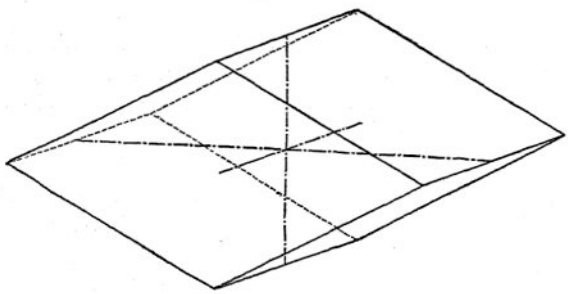
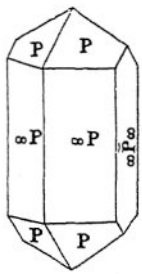


Fig. 384.



werden in entsprechender Weise geschlossen durch das Makropinakoid (Fig. 383), welches zu ihnen in derselben Beziehung steht, wie das Brachypinakoid zu den Makrodomen. Seine beiden Flächen gehen der Verticalachse und der Makrodiagonale parallel und liegen senkrecht zur Brachydiagonale, in Fig. 383 vorn und hinten. Das Symbol für das Makropinakoid ist $a : \infty b : \infty c$ oder $\infty\bar{P}\infty\{100\}$.

(675) Auch die drei Pinakoide $0P$, $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$ können zusammen eine geschlossene Form liefern, welche äusserlich mit der quadratischen Combination Fig. 365 übereinstimmt. So erscheinen z. B. zuweilen die Krystalle des Anhydrits ($CaSO_4$), welche auch nach den Pinakoiden spaltbar sind. Indess ist, wie auch zu erwarten, der Grad der Spaltbarkeit nach denselben ein verschiedener; am wenigsten vollkommen ist die Spaltbarkeit nach $0P$, sehr und fast gleich vollkommen nach $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$. Eine Combination des Protoprismas und der Grundpyramide mit dem Brachypinakoid zeigt Fig. 384; je eine Combination des Schwefels, des Markasits (FeS_2) und des Aragonits ($CaCO_3$) ist in Fig. 385 bis 387 dargestellt. In Fig. 385 ist $o = P$, $o' = {}^1/_3 P$;

die Polecken der letzteren Pyramide werden durch die Basis $c = 0P$ gerade abgestumpft. Die Flächen q stumpfen die längeren, im makrodiagonalen Hauptschnitte gelegenen Polkanten der Grundpyramide o gerade ab, sie gehören demnach einem Brachydoma $\breve{P}\infty$ an. Der Markasit, welcher wie der Pyrit Zweifach-Schwefeleisen ist, aber zu demselben im Verhältnisse der Dimorphie steht, zeigt häufig die Form Fig. 386. Daselbst ist p das Protoprisma ∞P, während q und q' zwei

Fig. 385.

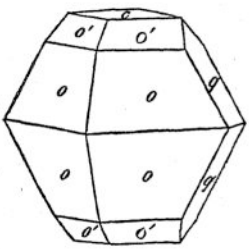


Fig. 386.

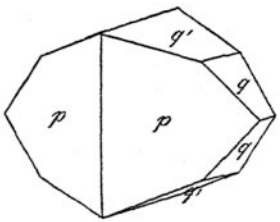
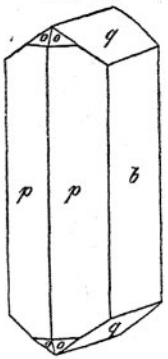
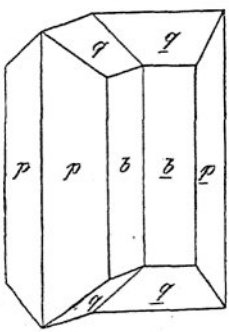


Fig. 387.



Brachydomen sind, deren Verticalachsen in dem Verhältnisse von $1 : {}^1/_3$ stehen: $q = \breve{P}\infty$, $q' = {}^1/_3 \breve{P}\infty$. Der Aragonit besteht aus derselben Substanz wie der hexagonal-rhomboëdrische Kalkspath; kohlensaurer Kalk ist dimorph. Bei der Combination Fig. 387 ist $p = \infty P$ mit einem vorderen stumpfen Winkel von $116^0\ 10'$, welcher dem Winkel eines hexagonalen Prismas (120^0) nahe kommt. Die scharfen Seitenkanten des Protoprismas sind durch das Brachypinakoid $b = \infty \breve{P}\infty$ gerade abgestumpft. Hierzu tritt das Brachydoma $q = \breve{P}\infty$ und sehr untergeordnet die Grundpyramide $o = P$.

Fig. 388.



(676) Beim Aragonit findet so häufig Zwillingsbildung statt, dass einfache Krystalle selten sind. Die Zwillingsbildung erfolgt nach dem im rhombischen Systeme sehr gewöhnlichen Gesetze: „Zwillingsebene eine Fläche des Protoprismas ∞P“. Ein solcher Zwilling ist in Fig. 388 dargestellt. Häufig ist an dem zweiten Krystall noch ein dritter nach demselben Gesetze angewachsen, wobei jedoch zwei Fälle möglich sind: entweder ist die zweite Zwillingsebene der ersten parallel, dann findet nur wiederholte Zwillingsbildung statt, oder sie entspricht dem anderen Prismenflächenpaar des zweiten Individuums, dann entsteht ein Drilling. Legt sich an den dritten Krystall

in gleicher Weise ein vierter an u. s. w., so könnten, da der spitze Winkel des Prismas nahezu 60° beträgt und von jedem Individuum nach innen gewendet wird, deren sechs einen Ring schliessen. Solche und ähnliche Verwachsungen finden sich nun häufig beim Aragonit, sie haben oft das Ansehen von einfachen hexagonal-sechsseitigen Prismen, doch verräth sich die Zwillingsnatur meist durch stumpfe Knickungen auf den verticalen Flächen. Tritt an solchen complicirt zusammengesetzten Krystallen die Basis auf, so erkennt man die Art des Aufbaues auch wohl durch eine auf verschiedenen Theilen derselben verschieden gerichtete Streifung, welche jedoch für jeden einzelnen Theil resp. für das darin endigende Individuum parallel der Brachydiagonale verläuft. Auch die Aetzfiguren auf $0P$ lassen die Zwillingsverwachsung sehr schön hervortreten, da dieselben auf den verschiedenen, zwillingsgemäss verbundenen Theilen jener Fläche verschieden gerichtet sind. Der mit dem Aragonit isomorphe Witherit ($BaCO_3$) zeigt häufig die Combination P, $2\breve{P}\infty$, ∞P, $\infty\breve{P}\infty$; dabei bilden die beiden ersteren Formen scheinbar eine hexagonale Pyramide, die beiden anderen ein die Randkanten derselben abstumpfendes Prisma. Ganz ähnliche Krystalle beobachtet man am Kaliumsulfat (K_2SO_4), bei welchem der vordere Prismenwinkel $= 120^0\,24'$, also dem hexagonalen Prismenwinkel 120^0 sehr nahe kommt. Hierdurch, sowie in Folge der hinzutretenden Zwillingsbildung nach ∞P entstehen Combinationen, welche einer hexagonalen äusserst ähnlich sind. Die Krystalle von Kaliumsulfat zeigen nun noch die merkwürdige Eigenschaft, dass sie beim Erhitzen über 600° plötzlich optisch einachsig werden, wobei die optische Achse mit der Verticalachse zusammenfällt; sie gehen demnach in eine zweite Modification über, welche in der That dem hexagonalen Systeme angehört.

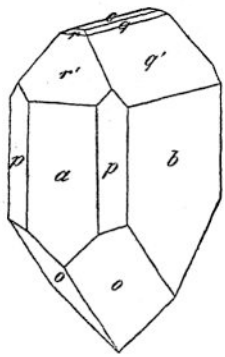
Hemiëdrien des rhombischen Systems.

(677) Eine hälftflächige Ausbildung kann im rhombischen Systeme entweder durch Hemimorphismus nach einer Achse oder durch die sphenoidische Hemiëdrie eintreten; eine Tetartoëdrie giebt es hier, ebenso wie in den folgenden Systemen, nicht.

Tritt Hemimorphismus nach einer Achse, welche man dann zur Verticalachse c zu wählen pflegt, zur Holoëdrie dieses Systems, so zerfallen die verschiedenartigen rhombischen Pyramiden in je zwei, eine obere und eine untere, offene Pyramiden, desgleichen die vierflächigen Domen in je zwei zweiflächige Hemidomen, endlich die Basis in eine obere und eine untere Fläche, während die Prismen und die beiden zur Achse c parallelen Pinakoide äusserlich unverändert bleiben. Der basische Hauptschnitt hat seinen Charakter als Symmetrieebene verloren, während die hierhin gehörigen Krystalle nach dem makro- und dem brachydiagonalen Hauptschnitte noch symmetrisch sind.

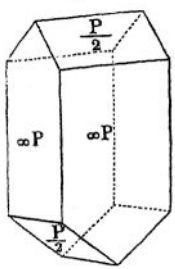
Ein Beispiel für diese Abtheilung liefert das Kieselzinkerz, $Zn_2(OH)_2SiO_3$. An dem Krystall Fig. 389 ist $b = \infty \breve{P} \infty$, $a = \infty \bar{P} \infty$, $p = \infty P$, ferner oben $r = \bar{P}\infty$, $r' = 3\bar{P}\infty$, $q = \breve{P}\infty$, $q' = 3\breve{P}\infty$, $c = 0P$, unten $o = 2\breve{P}2$. Die drei Formen p, a und b sind scheinbar holoëdrisch, in Wirklichkeit jedoch ebenfalls hemimorph, nämlich Grenzformen oberer oder unterer Formenhälften (offener Pyramiden resp. Hemidomen) für den Fall, dass der auf die Verticalachse bezügliche Coëfficient $m = \infty$ wird. Dies geht z. B. für das Brachypinakoid auch daraus hervor, dass die auf demselben nach kurzer Behandlung mit Salzsäure zu beobachtenden Aetzfiguren in der Richtung der Verticalachse nach oben und unten verschieden geformt sind, da sie oben durch Pyramidenflächen, unten durch Domenflächen begrenzt werden. Da die Basis hier keine Symmetrieebene mehr ist, so kann sie als Zwillingsebene fungiren; zuweilen verwachsen denn auch zwei Kieselzinkerzkrystalle in zur Basis symmetrischer Stellung mit dem unteren, durch $2\breve{P}2$ begrenzten Ende zu einem Zwilling. Das Kieselzinkerz ist deutlich polar-pyroelektrisch nach der Verticalachse. — Ausgeprägt hemimorph ist auch der rhombische Struvit (phosphorsaures Ammonium-Magnesium).

Fig. 389.



Bei der sphenoidischen Hemiëdrie fallen diejenigen Flächen aus, welche in den abwechselnden, von den drei Hauptschnitten gebildeten Octanten liegen. Dabei liefern nur die Pyramiden neue Formen, indem sie in je zwei Sphenoide zerfallen, welche sich jedoch nicht nur, wie es bei denjenigen des quadratischen Systems der Fall ist, durch ihre Stellung unterscheiden, sondern zugleich enantiomorph sind. Sie werden von vier ungleichseitigen Dreiecken umschlossen. Ein Beispiel für diese Hemiëdrie liefert das Bittersalz ($MgSO_4 + 7$ aq.). Fig. 390 stellt einen Krystall desselben dar, welcher das Protoprisma ∞P (mit dem vorderen Winkel von 90° 38′, also einem quadratischen Prisma sehr nahestehend) in Combination mit dem positiven Sphenoid $+\frac{P}{2}$ zeigt. Manchmal treten noch die Flächen des negativen Sphenoids $-\frac{P}{2}$ hinzu, so dass die Krystalle einer quadratischen Combination von ∞P und P ähnlich sehen.

Fig. 390.



Monoklines System.

(678) In diesem Systeme giebt es nur noch eine Symmetrieebene, weshalb man es auch das monosymmetrische nennt. Eine Senkrechte dazu dient als krystallographische Achse, welche man mit b bezeichnet, indem man die Krystalle so aufstellt, dass diese Achse von rechts nach links gerichtet ist. Die beiden anderen Achsen liegen innerhalb der Symmetrieebene, stehen also senkrecht zu b; man giebt ihnen, in jedem einzelnen Falle nach einer Uebereinkunft, die Richtung von zwei vorhandenen oder möglichen Krystallkanten. Eine derselben wählt man zur Verticalachse c, die andere a schliesst damit einen schiefen Winkel ein, daher die Bezeichnung monoklin ($\kappa\lambda\acute{\iota}\nu\omega$, neige). Den spitzen Winkel, welchen a und c mit einander bilden, bezeichnet man mit β — derselbe hat bei jedem hierhin gehörigen Körper einen besonderen Werth — und stellt die Krystalle so auf, dass, indem a dem Beschauer zugekehrt ist, der Winkel β vorn unten (sowie hinten oben) liegt. Die drei Achsen sind ungleich lang, und b ist hier nicht mehr, wie im rhombischen Systeme, stets länger als a, sondern kann länger oder kürzer sein. Weil die Symmetrieachse b die horizontal verlaufende Diagonale der schiefen, von ∞P begrenzten und als Rhombus erscheinende Basis ist, heisst sie auch Orthodiagonale, während die Achse a ihrer zu c geneigten Lage wegen als Klinodiagonale bezeichnet wird. Bei der Angabe des Achsenverhältnisses einer monoklin krystallisirenden Substanz setzt man wieder $b = 1$; so ist z. B. beim Kalifeldspath (Orthoklas) $a : b : c = 0{,}6585 : 1 : 0{,}5554$ und $\beta = 63^0\ 57'$.

Während im rhombischen Systeme die acht von den drei Achsenebenen gebildeten Räume noch gleichwerthig sind, ist dies im monoklinen Systeme nicht mehr der Fall; hier sind jene Räume nur zu je vier gleicher Art, nämlich die beiden vorderen oberen mit den beiden hinteren unteren, sowie andererseits die beiden vorderen unteren mit den beiden hinteren oberen. In Folge dessen giebt es in diesem Systeme nur offene Formen; dieselben bestehen entweder aus zwei oder nur aus einem Paar paralleler Flächen. Die Pyramiden zerfallen in zwei gänzlich von einander unabhängige, vierflächige prismatische Formen, oder besser gesagt, erst zwei solche Formen bilden zusammen eine sogenannte monokline Pyramide, die also in Wirklichkeit gar nicht als einfache Form existirt. Solche offene Formen werden deshalb als Hemipyramiden bezeichnet; man unterscheidet sie als positive und negative, je nachdem ihre vorderen Flächen in den beiden unteren Räumen, wo sich der spitze Winkel β befindet (Fig. 391), oder in den beiden oberen liegen (Fig. 392). Geht man von zwei sich ergänzenden Hemipyramiden als Grundform aus

(Fig. 393), indem man das Achsenkreuz so legt, dass sämmtliche acht Flächen die drei Achsen je in derselben einfachen Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneiden, so erhält die positive Hemipyramide das Symbol $a:b:c' = +P\{11\bar{1}\}$, die negative das Symbol $a:b:c = -P\{111\}$.

(679) Ganz ähnlich wie im rhombischen Systeme wird nun auch im monoklinen von der Grundform $\pm P$ zunächst eine Reihe von Proto-

Fig. 391.

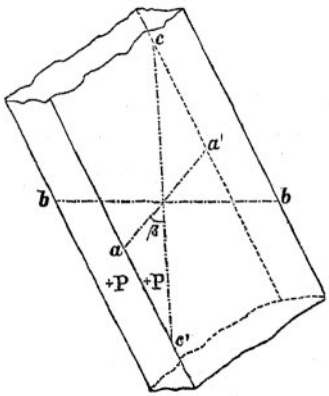
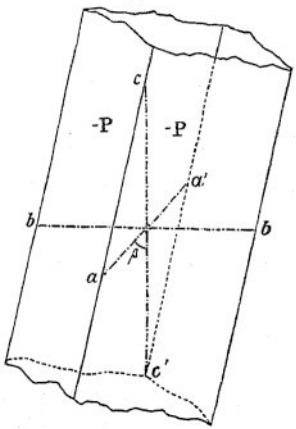
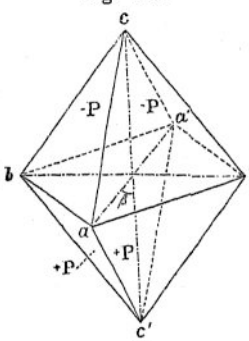


Fig. 392.



pyramiden abgeleitet, welche sich von $\pm P$ nur durch ihre längere oder kürzere Verticalachse unterscheiden; sie erhalten deshalb das allgemeine Symbol $a:b:mc'$ oder $+mP\{hh\bar{l}\}$ resp. $a:b:mc$ oder $-mP\{hhl\}$. Wird bei gleichbleibender Achse a die Orthodiagonale vervielfacht, so gehen aus den Protopyramiden die positiven und negativen Orthopyramiden hervor; wird hingegen bei gleichbleibender Achse b die Klinodiagonale vervielfacht, so entstehen die entsprechenden Klinopyramiden.

Fig. 393.

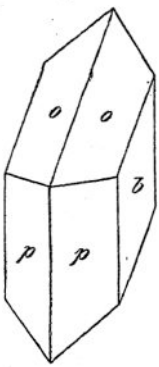


Die ersteren erhalten das allgemeine Zeichen $a:nb:mc' = +m\breve{P}n\{hk\bar{l}\}$, resp. $a:nb:mc = -m\breve{P}n\{hkl\}_{(h>k)}$; die letzteren erhalten das Symbol $na:b:mc' = +m\breve{P}n\{hk\bar{l}\}$, resp. $na:b:mc = -m\breve{P}n\{hkl\}_{(h<k)}$. Dabei bedeutet der durch P gezogene horizontale oder schiefe Strich, dass sich der Coëfficient n auf die horizontale oder die geneigte Diagonale der Basis bezieht.

Die verticalen Prismen gehen aus den Hemipyramiden hervor, wenn der auf die Achse c bezügliche Coëfficient $m = \infty$ wird. Demnach unterscheidet man das Protoprisma $\infty P\{110\}$, die Ortho-

prismen $\infty\breve{P}n\{hk0\}_{(h>k)}$ und die Klinoprismen $\infty\breve{P}n\{hk0\}_{(h<k)}$. Die Prismen sind zugleich Grenzformen der positiven und der entsprechenden negativen Hemipyramiden, weshalb in ihren Symbolen die Vorzeichen fortfallen. Dasselbe gilt für die Klinodomen, deren vier Flächen der Klinodiagonale parallel gehen. Sie entstehen aus den Klinopyramiden, sobald in dem Symbole derselben $n = \infty$ wird; demnach erhalten sie das allgemeine Zeichen $m\breve{P}\infty\ \{0kl\}$. Für den Fall, dass in dem Zeichen der Orthopyramiden $n = \infty$ wird, gehen dieselben in positive und negative Hemi-Orthodomen über, welche nur aus zwei parallelen Flächen bestehen, indem je zwei, eine rechte und eine linke, Flächen der betreffenden Hemipyramide in eine Fläche (parallel der Achse b) zusammenfallen; das allgemeine Zeichen für diese Formen ist $\pm m\breve{P}\infty\ \{h0l\}$. Endlich haben wir, wie im rhombischen Systeme, drei Endflächen oder Pinakoide. Die Basis, parallel der Achsenebene ab, erhält wieder als Grenzform der Hemipyramiden $\pm mP$ das Symbol $0P\{001\}$, das Orthopinakoid, parallel der Achsenebene bc, als Grenzform der Orthodomen $\pm m\breve{P}\infty$ das Zeichen $\infty\breve{P}\infty\ \{100\}$, und das Klinopinakoid, parallel der Achsenebene ac, als Grenzform der Klinodomen $m\breve{P}\infty$ das Symbol $\infty\breve{P}\infty\ \{010\}$.

Fig. 394.



(680) Die in Fig. 394 bis 397 dargestellten Krystalle von Gyps, Hornblende, Eisenvitriol und Orthoklas mögen als Beispiele monokliner Combinationen dienen. In Fig. 394 ist o die negative Hemipyramide $-P$, p das Protoprisma ∞P, b das

Fig. 395.

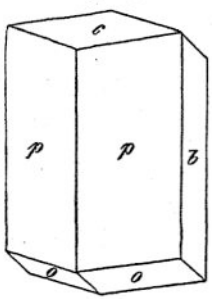


Fig. 396.

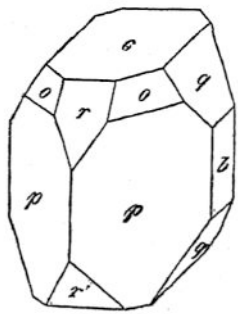
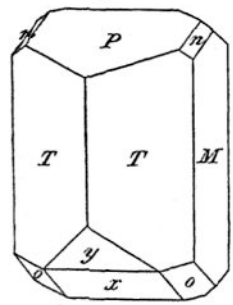


Fig. 397.



Klinopinakoid $\infty\breve{P}\infty$. Der Hornblendekrystall (Fig. 395) zeigt ausser $p = \infty P$ und $b = \infty\breve{P}\infty$ die Basis $c = 0P$ und die positive Hemipyramide $o = +P$. Fig. 396 (Eisenvitriol) weist sieben verschiedene Formen auf: $p = \infty P$, $c = 0P$, $b = \infty\breve{P}\infty$, $o = -P$, dann in der Zone $c:b$ das Klinodoma $q = \breve{P}\infty$, vorn oben das negative Hemi-Orthodoma $r = -\breve{P}\infty$, vorn unten das entsprechende positive

$r' = +\breve{P}\infty$. Der Orthoklaskrystall (Fig. 397) endlich zeigt vorherrschend das Protoprisma T, das Klinopinakoid M und die Basis P, dann die beiden positiven Hemi-Orthodomen $x = +\breve{P}\infty$ und $y = +2\breve{P}\infty$, sowie zwischen M und x die positive Hemipyramide $o = +P$ und zwischen P und M das Klinodoma $n = \breve{P}\infty$.

Im monoklinen Systeme findet sehr oft Zwillingsbildung statt nach dem Gesetze: „Zwillingsebene das Orthopinakoid". Ein solcher Zwilling des Gypses wurde schon S. 867 erwähnt. In Fig. 283 ist derselbe so gestellt, dass er das Klinopinakoid, welches bei beiden Individuen in ein Niveau fällt, nach vorn wendet. Die beiden Zwillingshälften sind mit der Zwillingsebene verwachsen. Auch bei der Hornblende und dem Orthoklas kommen häufig Zwillingskrystalle nach demselben Gesetze vor.

Hemiëdrien des monoklinen Systems.

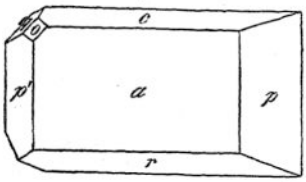
(681) Nach der einzigen Symmetrieachse des monoklinen Systems, der Orthodiagonale, kann eine hemimorphe Ausbildung der Krystalle stattfinden, für welche man zahlreiche Beispiele kennt. Ausserdem giebt es eine eigentlich hemiëdrische Abtheilung dieses Systems.

Findet Hemimorphismus nach der Achse b statt, so zerfallen die Hemipyramiden, Prismen und Klinodomen in je zwei, eine rechte und eine linke, Hälften, welche aus zwei Flächen bestehen. Auch das Klinopinakoid zerfällt in eine rechte und eine linke Fläche, während die Hemi-Orthodomen, die Basis und das Orthopinakoid äusserlich unverändert bleiben. Die Krystalle dieser Abtheilung besitzen keine Symmetrieebene mehr, da die Achsenebene ac in Folge des Hemimorphismus ihren Charakter als solche verloren hat. Damit hängt es zusammen, dass die entgegengesetzten Hälften der verschiedenen Formen enantiomorphe Combinationen bilden können, wie man denn auch in der That von mehreren hierhin gehörigen Körpern, z. B. dem Lithiumsulfat, $Li_2SO_4 + aq$, zweierlei Krystalle beobachtet hat, welche nach der Achsenebene ac zu einander symmetrisch sind. Alle in diese Abtheilung zu rechnenden Krystalle nehmen in Folge einer Temperaturänderung an den beiden Enden der Achse b eine starke entgegengesetzte elektrische Spannung an, sie sind polarpyroelektrisch. Auch in der Unsymmetrie der Aetzfiguren auf den jener Achse parallelen Flächen, sowie in der Ungleichheit derselben auf den entgegengesetzt liegenden Flächen des Klinopinakoids und der pyramidalen oder prismatischen Formen tritt der Hemimorphismus hervor.

Das bekannteste Beispiel liefert der Rohrzucker, wovon Fig. 398 (a. f. S.) einen Krystall darstellt. Daran ist $a = \infty\breve{P}\infty$, $c = 0P$, $r = +\breve{P}\infty$, ferner rechts $p = \infty P$, links $p' = \infty P$, $q = \breve{P}\infty$ und $o = -P$.

Da die Achsenebene ac keine Symmetrieebene mehr ist, so kann nach derselben Zwillingsbildung stattfinden, indem zwei enantiomorphe und nach jener Ebene, wie bemerkt, zu einander symmetrische Krystalle verwachsen. Eine solche Zwillingsbildung beherrscht ganz allgemein die Krystalle des Zinnwaldits, welche auf der Basis, wonach sie sehr vollkommen spaltbar sind, nach dem Aetzen mit Flusssäure unsymmetrisch gestaltete Aetzfiguren in zwei, nach dem Klinopinakoid zu einander symmetrischen Stellungen zeigen.

Fig. 398.



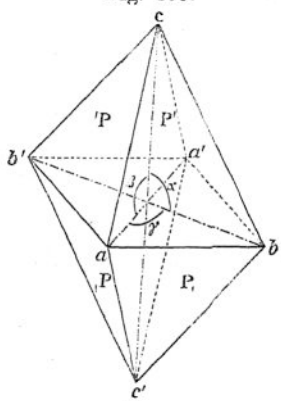
Eine eigentliche Hemiëdrie ist im monoklinen Systeme in der Weise möglich, dass von den vier Flächen einer Hemipyramide, eines Prismas oder Klinodomas nur je zwei anstossende, welche rechts und links von der Symmetrieebene liegen, bleiben, während die anderen beiden (die parallelen) verschwinden. Da nun das Orthopinakoid als die Grenzform der Orthoprismen (für $n = \infty$), die Basis als solche der Hemipyramiden mP (für $m = 0$) und die Hemi-Orthodomen als Grenzformen der Orthopyramiden (für $n = \infty$) aufgefasst werden können, so wird auch von diesen Gestalten nur je eine Fläche bleiben, die andere parallele aber verschwinden. Aeusserlich unverändert bleibt also nur das Klinopinakoid, die sämmtlichen anderen Formen zerfallen in Folge der Hemiëdrie in je zwei von einander unabhängige (eine vordere und eine hintere) Hälften. Nach dem Gesagten behält die Symmetrieebene für die hierhin gehörigen Krystalle ihren Charakter als solche bei. In manchen Fällen werden auch die betreffenden Krystalle äusserlich holoëdrisch erscheinen, wenn die an ihnen vorhandenen Formen die durch die Hemiëdrie bedingten Hälften in Combination und gleich stark entwickelt zeigen. Dann werden sie aber doch durch die Ungleichheit der auf jenen Hälften zu erhaltenden Aetzfiguren als hemiëdrische zu erkennen sein. Auch bedingt die Hemiëdrie ein ungleiches pyroelektrisches Verhalten der vorderen und hinteren Seite dieser Krystalle. Von den wenigen bisher als dieser Abtheilung angehörig erkannten Körpern seien erwähnt das tetrathionsaure Kalium, $K_2S_4O_6$, an dessen Krystallen einzelne Formen scheinbar holoëdrisch, andere aber nur mit der Hälfte ihrer Flächen, dem Gesetze der Hemiëdrie entsprechend, auftreten, sowie der Skolezit, bei welchem die Hemiëdrie aus den Aetzfiguren und dem pyroelektrischen Verhalten erkannt wurde.

Triklines System.

(682) Die Krystalle dieses Systems besitzen keine Symmetrieebene mehr, weshalb dasselbe auch das asymmetrische genannt wird. Zu krystallographischen Achsen wählt man bei jeder hierhin gehörigen

Substanz die Richtungen dreier sich schneidender, möglicher Kanten, welche nicht in einer Ebene liegen. Ihre Länge wird bestimmt durch den Abstand, in welchem sie, vom Achsenmittelpunkte aus gemessen, durch eine der Grundform angehörige Fläche geschnitten werden. Sie sind sämmtlich verschieden lang und schneiden sich alle schiefwinkelig, daher der Name „triklines System". Da keine der drei Achsen besonderer Art ist, so wählt man eine beliebige zur Verticalachse c, und unterscheidet die beiden anderen, ähnlich wie im rhombischen Systeme, nach ihrer Länge als Makrodiagonale b und Brachydiagonale a. Letztere wird dem Beschauer zugekehrt. Die Achsenwinkel bezeichnet man mit α, β und γ, wobei α den Winkel zwischen b und c, β zwischen a und c, und γ zwischen a und b bedeutet, bezogen auf den rechten oberen, vorderen Octanten (Fig. 399). Von den durch die Achsenebenen gebildeten Räumen sind immer nur je zwei gegenüber liegende gleicher Art; in Folge dessen sowie der Ungleichwerthigkeit der Achsen besteht jede holoëdrische, trikline Form nur aus zwei parallelen Flächen. Eine trikline Doppelpyramide, wie Fig. 399, ist keine einfache Form, sondern besteht aus vier, vollständig von einander unabhängigen Flächenpaaren, welche man wohl als Tetartopyramiden (Viertelpyramiden) bezeichnet, und die nach der Lage ihrer vier vorderen Flächen als rechte obere $a:b:c = P'\{111\}$, linke obere $a:b':c = {}'P\{1\bar{1}1\}$, rechte untere $a:b:c' = P_,\{11\bar{1}\}$ und linke untere $a:b':c' = {}_,P\{1\bar{1}\bar{1}\}$ zu unterscheiden sind. Nur die gerade getroffene Wahl der Achsen ist die Ursache, weshalb die Flächen dieser vier Formen die drei Achsen je in der gleichen (einfachen) Entfernung vom Achsenmittelpunkte schneiden, sich deshalb zu einer vollständigen triklinen Pyramide ergänzen können, welche man als Grundform bezeichnen kann. Von dieser Grundform $'P'_,$ werden nun, genau so wie im rhombischen Systeme, die übrigen Protopyramiden $m'_,P'_,$ ferner die Makropyramiden $m'_,\breve{P}'_,n$ und die Brachypyramiden $m'_,\breve{P}'_,n$ abgeleitet, welche sämmtlich in je vier von einander unabhängige Tetartopyramiden zerfallen. Die vier Makropyramiden erhalten z. B. folgende Miller'sche Symbole: $\{hkl\}$, $\{h\bar{k}l\}$, $\{hk\bar{l}\}$, $\{h\bar{k}\bar{l}\}_{(h>k)}$. Wird der auf die Verticalachse bezügliche Coëfficient $m = \infty$, so gehen die Protopyramiden in das verticale Protoprisma über, welches aus zwei Hemiprismen, einem rechten $\infty P'_,\{110\}$ und einem linken $\infty'_,P\{1\bar{1}0\}$ besteht. Ebenso liefern die Makro- und Brachypyramiden je zwei verticale Hemiprismen mit den Zeichen

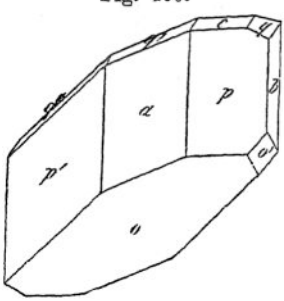
Fig. 399.



$\infty \bar{P}', n$ und $\infty', \bar{P} n$, sowie $\infty \breve{P}', n$ und $\infty', \breve{P} n$. Dieselben erhalten die Miller'schen Symbole $\{hk0\}$ und $\{h\bar{k}0\}$, wobei h grösser oder kleiner als k ist. Diese Prismen bezeichnet man als Makro- und Brachyprismen. Die beiden Striche rechts oder links von P deuten an, dass die Hemiprismen Grenzformen zweier Tetartopyramiden, je einer oberen und einer unteren, zugleich sind, indem beide für $m = \infty$ dieselbe Form geben.

Wird in den Symbolen der Makro- und Brachypyramiden der auf die Makro- resp. Brachydiagonale bezügliche Coëfficient $n = \infty$, so gelangt man zu den Makro- und Brachydomen. Erstere zerfallen wieder in zwei Hemidomen, ein oberes $m' \bar{P}' \infty \{h0l\}$ und ein unteres $m, \bar{P}, \infty \{h0\bar{l}\}$, letztere gleichfalls in zwei, ein rechtes $m, \breve{P}' \infty \{0kl\}$ und ein linkes $m' \breve{P}, \infty \{0\bar{k}l\}$. Die Flächen eines oberen makrodiagonalen Hemidomas liegen vorn oben und hinten unten, die eines unteren vorn unten und hinten oben. Die Flächen eines rechten brachydiagonalen Hemidomas treten rechts oben und links unten, die eines linken links oben und rechts unten auf. Die beiden Striche in den Symbolen deuten auch hier wieder darauf hin, dass die genannten Formen die Grenzformen je zweier Tetartopyramiden zugleich sind. Die drei Pinakoide sind die Basis $0P$, welche von $\infty P'$, und ∞', P begrenzt nicht mehr, wie im monoklinen Systeme, die Gestalt eines Rhombus, sondern eines Rhomboids (ungleichseitigen Parallelogrammes mit schiefwinkelig sich schneidenden Diagonalen) besitzt, ferner das Makropinakoid $\infty \bar{P} \infty$ und das Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$.

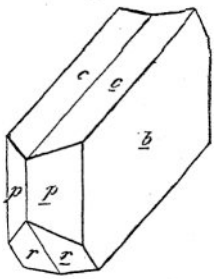
Fig. 400.



(683) Ein sehr bekanntes Beispiel für das trikline System bildet der Kupfervitriol, wovon Fig. 400 einen ziemlich flächenreichen Krystall darstellt. Das Achsenverhältniss ist $a : b : c = 0{,}5655 : 1 : 0{,}5506$, der Achsenwinkel $\alpha = 97^0\ 39'$, $\beta = 106^0\ 50'$ $\gamma = 77^0\ 37'$. Man wählt dabei die Fläche a zum Makropinakoid $\infty \bar{P} \infty$, b zum Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$, c zur Basis $0P$ und o zur Fläche der Grundform resp. zur rechten unteren Tetartopyramide P_r. Die Verticalachse geht parallel der Kante $a : p$, die Brachydiagonale parallel der Kante $q' : c$, während die Makrodiagonale die Richtung derjenigen Kante besitzt, welche entstehen würde, wenn die Flächen a und c zum Schneiden kämen. Es ist nun $p = \infty P'$, $p' = \infty', P$, $q = , \breve{P}' \infty$, $q' = ' \breve{P}, \infty$, $q'' = 2' \breve{P}, \infty$, $o' = 3 \breve{P}, 3$. Die Flächen b, q, c, q' und q'' liegen in einer Zone, desgleichen b, p, a und p'.

Da im triklinen Systeme keine Symmetrieebene vorhanden ist, so kann in demselben jede beliebige Krystallfläche als Zwillingsebene fungiren. In der Regel findet jedoch, hier wie in den übrigen Systemen, nur nach solchen Flächen Zwillingsbildung statt, welchen ein einfaches Symbol zukommt. Sehr häufig kommen Zwillinge des triklin krystallisirenden Albits (Natronfeldspaths) vor, bei welchem das Brachypinakoid die Rolle der Zwillingsebene spielt. An dem in Fig. 401 abgebildeten Albitzwillinge treten auf die Flächen $c = 0P$, $b = \infty\breve{P}\infty$, $p' = \infty P'$, (auf der in der Figur nicht sichtbaren Rückseite), $p = \infty\,'P$ und $r = {}'\bar{P},\infty$. Die beiden Zwillingshälften sind symmetrisch zu einander nach der Zwillingsebene $\infty\breve{P}\infty$, welche zugleich Verwachsungsfläche ist. Da der Winkel $c:b$ ungefähr 86° beträgt, so bilden die Flächen $c\,\underline{c}$ oben einen ein-, unten (in Fig. 401 nicht sichtbar) einen ausspringenden Winkel von 172°. Sehr gewöhnlich kommt an solchen Krystallen wiederholte Zwillingsbildung mit zahlreichen eingeschalteten Lamellen vor, deren Anwesenheit sich durch die auf der Basis zu beobachtende Zwillingsstreifung parallel der Kante $c:b$ resp. der Brachydiagonale verräth.

Fig. 401.



Hemiëdrie des triklinen Systems.

(684) Eine solche ist in der Weise möglich, dass jede aus einem Flächenpaare bestehende holoëdrische Form in zwei von einander unabhängige, einzelne Flächen zerfällt, dass also jede Einzelfläche des Krystalls eine vollständige Form darstellt. Dabei können natürlich die beiden parallelen Flächen auch combinirt auftreten, was um so eher der Fall sein wird, je einfacher ihr Symbol ist, weil überhaupt Formen mit einfachem Symbole am häufigsten an Krystallen erscheinen. Dann wird aber aus der Ungleichheit der Aetzfiguren zu erkennen sein, dass beide Flächen verschiedenartig sind, d. h. dass der betreffende Krystall hemiëdrisch ist. Die Hemiëdrie des triklinen Systems stellt den höchstmöglichen Grad von Unsymmetrie der Krystalle dar. Bis jetzt wurden erst ein paar Substanzen als hierhin gehörig erkannt, darunter das thioschwefelsaure Calcium ($CaS_2O_3 + 6$ aq.).

Isomorphismus.

(685) Hauy gründete 1801 seine Classification der Mineralien auf das Princip, dass stets Gleichheit oder Verschiedenheit der Krystallform mit Gleichheit oder Verschiedenheit in der Zusammensetzung verbunden sei. Dieser Grundsatz fand bald Widerspruch; Romé de

l'Isle hatte schon 1772 festgestellt, dass sich aus einer Lösung von Kupfersulfat und Eisensulfat Krystalle von der Form des letzteren ausscheiden, welche die beiden Salze in sehr wechselnden Verhältnissen enthalten können. Diese Thatsache bestätigte einige Jahre später Leblanc und fand ferner, dass im Alaun (Aluminiumkaliumsulfat) bedeutende Mengen von Eisen vorkommen können, ohne die Krystallform zu ändern. Vauquelin hatte 1797 gezeigt, dass der Alaun auch Ammoniak enthalten kann und doch in Octaëdern krystallisirt, und ähnliche Verhältnisse fand er bei anderen Verbindungen. Ausserdem war bekannt, dass Mineralien von gleicher Krystallform eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben können; im Rothgültigerz fanden Einige als wesentlichen Bestandtheil Arsenik, Andere aber Antimon; die verschiedenen Varietäten des Granats, die alle im regulären Systeme krystallisiren, enthalten bald viel Aluminium und wenig Eisen, bald wenig Aluminium, und Eisen herrscht vor.

Berthollet betrachtete solche Fälle als Beweis für seine Ansicht, dass die Elemente sich nicht in bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigen, während Proust solche Körper als keine Verbindungen, sondern als Mischungen auffasste.

Im Jahre 1816 machte Gay-Lussac die merkwürdige Beobachtung, dass ein Krystall des gewöhnlichen Kaliumalauns, $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, in eine Lösung von Ammoniumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$, gelegt, darin sich vergrössert und wächst, wie in seiner eigenen Lösung. Er zog hieraus den Schluss, dass die Molekeln der beiden Alaunarten die gleiche Form haben. Dann fand Beudant 1818, dass Mischungen von Zinksulfat und Eisensulfat sowohl in der Form des Zinksulfats als in der des Eisensulfats krystallisiren können; er bestimmte einerseits das Minimum der Eisenverbindung, welches ausreicht, um den Mischkrystallen die Gestalt des Eisensulfats zu verleihen, andererseits das Maximum desselben Salzes, welches in Mischkrystallen von der Form des Zinkvitriols enthalten sein kann. Er erhielt ferner Mischkrystalle von Kupfer-, Zink- und Eisensulfat mit nur 4 Proc. des letzteren, die dennoch die monokline Form des Eisensulfats annahmen.

Hauy zog hieraus den Schluss, dass es Substanzen gebe, deren Krystallisationsvermögen so gross ist, dass sie selbst in kleiner Menge andere Substanzen zwingen, in ihrer eigenthümlichen Form zu krystallisiren. Dieser Ansicht widersprach jedoch ein interessanter Versuch von Wollaston (1818), dem es gelang, Zink- und Kupfersulfat in Mischkrystallen von der Gestalt des Eisensulfats zu erhalten, obwohl von diesem letzteren in der Mischung keine Spur enthalten war.

(686) Licht in diese Fragen kam erst durch die klassischen Untersuchungen Mitscherlich's, deren erste Ergebnisse 1819 der Berliner Akademie vorgelegt wurden. Mitscherlich fand, dass Verbindungen

verschiedener Elemente, wenn sie eine analoge Zusammensetzung haben, oft in derselben Form krystallisiren; er bewies dieses zuerst für die Phosphate und Arseniate und zeigte, dass die Salze derselben Metalle nicht nur mit demselben Gehalte an Wasser krystallisiren und gleiche Krystallform haben, sondern auch aus gemischten Lösungen in Krystallen anschiessen, welche beide Salze in wechselnden Verhältnissen enthalten können, und zog daraus den Schluss, dass sich die analogen Elemente Phosphor und Arsen in ihren Verbindungen ohne Aenderung der Krystallform gegenseitig ersetzen können. Solche Körper nannte Mitscherlich isomorph (ἰσόμορφος, gleichgestaltig). Diesen Satz, dass analoge Verbindungen isomorpher Elemente dieselbe Krystallform haben, wies er dann für eine grosse Anzahl anderer Verbindungen nach. Das Zustandekommen von Mischkrystallen analog zusammengesetzter Salze nach wechselnden Verhältnissen veranlasste Mitscherlich anzudeuten, dass viele Mineralien mit wechselnder Zusammensetzung, aber constanter Form, wie die Granate, Amphibole (Hornblenden), Pyroxene (Augite) und viele andere, die anscheinend den Gesetzen der Chemie widersprechen, sich als solche isomorphe Mischungen auffassen lassen dürften, eine Vermuthung, welche bald durch die Untersuchungen verschiedener Chemiker, so von H. Rose, eine glänzende Bestätigung erfuhr. Weitere Untersuchungen haben dann ergeben, dass isomorphe Verbindungen (mit Ausnahme solcher, welche regulär krystallisiren) nicht in ganz identischen Formen auftreten, sondern dass die Krystallwinkel für eine jede reine Verbindung von denen einer anderen etwas und zwar constant abweichen; krystallisiren dieselben dann zusammen, so liegen die Winkel in der Regel zwischen denjenigen, welche die reinen Körper zeigen. Auch die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind continuirliche Functionen ihrer wechselnden chemischen Zusammensetzung, was hinsichtlich des optischen Verhaltens in neuerer Zeit insbesondere von Dufet, hinsichtlich des specifischen Gewichtes von Retgers nachgewiesen wurde.

(687) Als Beispiel für das Gesetz des Isomorphismus mögen die folgenden Verbindungen resp. Mineralien dienen:

Chlorapatit . . .	$Ca_3(PO_4)_2$	+	Ca_2ClPO_4,
Fluorapatit . . .	$Ca_3(PO_4)_2$	+	Ca_2FPO_4,
Pyromorphit . . .	$Pb_3(PO_4)_2$	+	Pb_2ClPO_4,
Mimetesit	$Pb_3(AsO_4)_2$	+	Pb_2ClAsO_4,
Vanadinit	$Pb_3(VO_4)_2$	+	Pb_2ClVO_4.

Die sich isomorph vertretenden Elemente dieser Mineralien sind: 1) Phosphor, Arsen, Vanadin, 2) Calcium und Blei und 3) Chlor und Fluor; die Mineralien bilden hexagonale pyramidal-hemiëdrische Krystalle (vergl. Fig. 349), die sich auf die Grundform P beziehen, bei der die Polkantenwinkel A, die Randkantenwinkel B und die Haupt-

achse c (bezogen auf 1 als Länge der Nebenachsen) die folgenden Werthe haben:

	c	A	B
Fluorapatit . . .	0,7340	142° 17′	80° 34′
Pyromorphit . . .	0,7326	142° 19′	80° 28′
Mimetesit	0,7315	142° 21′	80° 22′
Vanadinit	0,7122	142° 58°	78° 52′.

Reiner Chlorapatit ist nicht bekannt, derselbe kommt nur in geringer Menge dem Fluorapatit beigemischt vor. Dem Pyromorphit ist zuweilen etwas Mimetesit und umgekehrt dem Mimetesit etwas Pyromorphit isomorph beigemischt, auch kennt man ähnliche Mineralien, in denen Blei und Calcium in wechselnden Verhältnissen vorkommen.

(688) Eine andere wichtige Gruppe von isomorphen Elementen bilden mit Calcium Magnesium, Mangan, Eisen und Zink, deren Carbonate mit dem Kalkspath isomorph sind und wie dieser hexagonal-rhomboëdrisch krystallisiren. Die betreffenden Mineralien, welche häufig vorkommen, sind gewöhnlich isomorphe Mischungen; je nachdem eines oder das andere der Metalle vorherrscht, giebt man ihnen besondere Namen.

Die Verschiedenheit des Polkantenwinkels des Rhomboëders R zeigt folgende Tabelle; das in den Formeln angegebene Metall ist das, welches entweder allein oder in grösster Menge in dem Mineral enthalten ist:

		A
Kalkspath oder Calcit . .	$CaCO_3$	105° 5′
Bitterspath oder Magnesit	$MgCO_3$	107° 16′
Eisenspath	$FeCO_3$	107° 0′
Zinkspath oder Galmei. .	$ZnCO_3$	107° 40′
Manganspath	$MnCO_3$	107° 2′.

Wenn man solche Mineralien analysirt, bestimmt man direct das Gewicht des Kohlendioxyds, welches sich beim Behandeln mit Säuren entwickelt, dann die verschiedenen Metalle in der zu ihrer Analyse geeigneten Form und berechnet sie als Oxyde. Die Analyse eines Eisenspaths gab so folgende Zahlen:

Ferrooxyd	FeO	45,55
Manganoxyd . . .	MnO	12,50
Calciumoxyd . . .	CaO	1,57
Magnesiumoxyd. .	MgO	1,80
Kohlendioxyd. . .	CO_2	38,58
		100,00.

Eine solche Analyse lässt sich controliren, wenn man feststellt, wie viel Carbonat einem jeden der Oxyde entspricht, die so erhaltenen Zahlen müssen dann addirt wieder 100 geben. Wenn wir diese Rechnung für obigen Fall ausführen, so erhalten wir:

$FeCO_3$	73,39
$MnCO_3$	20,24
$CaCO_3$	2,80
$MgCO_3$	3,95
	100,38.

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen hinlänglich genau für ein Gemisch der isomorphen Carbonate; die Formel des Eisenspaths und ähnlicher Mineralien schreibt man so, dass man die isomorphen Elemente in eine Klammer setzt, und das in grösster Menge enthaltene zuerst und das in geringster Menge enthaltene zuletzt aufführt, im obigen Falle also $(FeMnMgCa)CO_3$.

(689) Ein drittes complicirteres Beispiel liefert das reguläre, tetraëdrisch-hemiëdrische Fahlerz. Die verschiedenen Varietäten desselben sind als isomorphe Mischungen von $4\overset{I}{R}_2S + Q_2S_3$ und $4\overset{II}{R}S + Q_2S_3$ zu betrachten, in welchen $\overset{I}{R} = Cu$ und Ag, $\overset{II}{R} = Fe$, Zn, auch Hg, $Q = Sb$ und As ist. Die Antimonfahlerze bilden die dunklen, die Arsenfahlerze die lichteren Varietäten. Beide sind durch Uebergänge verbunden. Ein Beispiel für erstere liefert die folgende Analyse:

Schwefel . .	S	22,89 :	31,98	= 0,716		
Antimon . .	Sb	26,26 :	122,0	= 0,215		
Kupfer . . .	Cu	37,15 :	63,0	= 0,590	}	0,647
Silber . . .	Ag	6,10 :	107,66	= 0,057	}	
Eisen . . .	Fe	2,85 :	55,9	= 0,051	}	0,124
Zink	Zn	4,75 :	64,9	= 0,073	}	
		100,00.				

Dividirt man, wie es hier geschehen ist, die Procentzahlen durch die betreffenden Atomgewichte und zählt dann die Quotienten der isomorphen Elemente zusammen, so findet man, dass sich annähernd verhält Schwefel zu Antimon wie 7 : 2, sowie Kupfer + Silber zu Eisen + Zink wie 5 : 1, und man kann die Zusammensetzung des betreffenden Fahlerzes ziemlich genau ausdrücken durch die Formel:

$$2^1/_2\,[4\,(CuAg)_2S + Sb_2S_3] + [4\,(ZnFe)S + Sb_2S_3].$$

Dimorphismus und Trimorphismus (Polymorphismus).

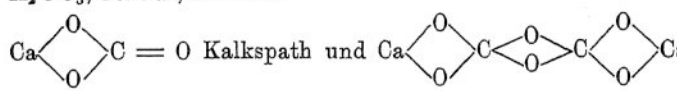
(690) Schon ehe Hauy seine Ansicht aussprach, dass Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, waren Fälle bekannt, die auf das Gegentheil hindeuteten. Vauquelin hatte gefunden, dass die beiden Mineralien Rutil und Anatas, deren Krystallform verschieden ist, nur aus Titanoxyd bestehen, und Derselbe wie Klaproth fanden, dass der im rhombischen Systeme krystallisirende Aragonit dieselbe Zusammensetzung wie der hexagonale

Kalkspath hat. Man glaubte damals und später, dies rühre daher, dass diese und andere Mineralien gewisse Beimischungen enthielten, die jene Abänderungen bewirkten; so fand Stromeyer 1813, dass der Aragonit fast immer eine kleine Menge von Strontiumcarbonat enthält, welches in derselben Gestalt für sich vorkommt, und nahm an, dass diese geringe Beimengung das Calciumcarbonat zwänge, rhombisch zu krystallisiren. Es zeigte sich jedoch bei weiteren Untersuchungen, dass nicht alle Vorkommen des Aragonits strontiumhaltig sind, wie denn auch die erwähnte Ansicht durch den schon S. 934 angeführten Versuch von Wollaston widerlegt wird. Mitscherlich zeigte nun 1821, dass viele Körper, welche dieselben Bestandtheile in gleichen Mengen enthalten, in zwei ganz von einander verschiedenen Gestalten krystallisiren können. Man nannte dieselben dimorphe Körper (δίμορφος, doppelgestaltig). Zu ihnen gehören ausser den oben erwähnten Verbindungen auch Elemente, wie Kohlenstoff und Schwefel. Der letztere erstarrt, wie Mitscherlich fand, aus dem Schmelzflusse in monoklinen Krystallen, während der natürlich vorkommende Schwefel rhombisch krystallisirt. Als trimorph bezeichnet man Körper, welche in drei verschiedenen und nicht auf einander beziehbaren Krystallformen auftreten, und isodimorph sind endlich solche, welche einen doppelten Isomorphismus zeigen. Ein Beispiel letzterer Art bieten die Trioxyde des Arsens und Antimons; dieselben waren längere Zeit in nur je einer, nicht isomorphen Form bekannt, was sehr auffällig war, da sie isomorphe Elemente enthalten, bis man fand, dass das Arsentrioxyd, welches gewöhnlich reguläre Krystalle bildet, manchmal auch in den rhombischen Formen auftritt, welche das als Mineral vorkommende Antimonoxyd oder der Weissspiessglanz zeigt, und weiter ergab sich, dass die letztere Verbindung auch in regulären Krystallen als Senarmontit vorkommt, welche auch künstlich dargestellt werden können.

Mit der Verschiedenheit der Krystallform einer di- oder trimorphen (im Allgemeinen polymorphen) Substanz ist stets eine Abweichung in den physikalischen Eigenschaften (specifisches Gewicht, Härte, Lichtbrechungsvermögen u. s. w.) verbunden, so dass man im Grunde genommen zwei oder mehrere gänzlich verschiedene Körper vor sich hat. Ein Beispiel einer trimorphen Verbindung liefert Titanoxyd, TiO_2, das wohl am häufigsten als Rutil vorkommt, welcher im quadratischen System krystallisirt und oft die Combination $P.\ \infty P.\ P\infty.\ \infty P\infty$ zeigt mit dem Achsenverhältniss 1 : 0,6442; sein specifisches Gewicht ist 4,25. Die zweite Form ist der Anatas, welcher das specifische Gewicht 3,88 hat und ebenfalls quadratische Krystalle bildet; er zeigt gewöhnlich die Grundform P, welche mit der des Rutils nicht vereinbar ist, da sie das Achsenverhältniss 1 : 1,7777 hat. Die dritte Form, welche Brookit genannt wird, bildet rhombische Krystalle, die das specifische Gewicht 3,95 haben. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass der Schwefel nicht

nur in zwei, sondern in fünf verschieden krystallisirenden Modificationen auftreten kann, von welchen eine rhombisch, drei monoklin und eine hexagonal ist.

(691) Als die hauptsächlichste Ursache, welche die Entstehung polymorpher Modificationen eines und desselben Körpers hervorruft, ist die verschiedene bei der Bildung herrschende Temperatur zu betrachten. Daneben spielen allerdings auch noch andere Umstände, wie die Art des Lösungsmittels, aus welchem sich die betreffenden Krystalle ausscheiden, ferner fremde Beimengungen u. s. w. eine mehr oder weniger einflussreiche Rolle. O. Lehmann bezeichnet die polymorphen Modificationen einer Substanz im Gegensatz zu chemisch-isomeren Körpern als physikalisch-isomer, indem er annimmt, dass dieselben entweder auf einer abweichenden Gruppirung oder auf einer verschiedenen Anzahl der chemischen Molekeln in der grösseren, physikalischen Molekel (dem Krystallbausteine) beruhen; er unterscheidet dem entsprechend physikalisch metamere und physikalisch polymere Modificationen einer in chemischer Beziehung sich gleich bleibenden Substanz. Von den polymeren Modificationen ist je eine für eine bestimmte Temperatur (oder zwischen bestimmten Temperaturgrenzen) die beständigste, sie sind enantiotrop, d. h. sie können sich unter der Einwirkung veränderter Temperatur gegenseitig in einander umwandeln; von den metameren Modificationen ist eine die stabilste überhaupt, sie sind monotrop, d. h. die labilen Modificationen haben das Bestreben, bei jeder Temperatur in die stabile überzugehen, während der umgekehrte Vorgang nicht stattfindet. Der rhombische und der am längsten bekannte monokline Schwefel stehen zu einander in dem Verhältnisse der Enantiotropie, sie können gegenseitig in einander übergehen, während sich die übrigen Modificationen des Schwefels zu jenen beiden ersten monotrop verhalten. In manchen Fällen, namentlich bei vielen Mineralien, ist man noch nicht im Stande, zu entscheiden, ob Enantiotropie oder Monotropie vorliegt. Ja, es ist nicht selten schwer, zu sagen, ob man es mit physikalisch oder chemisch isomeren Modificationen zu thun hat. Geuther führt die Dimorphie des kohlensauren Kalks auf die Existenz einer „Dikohlensäure“, $H_4C_2O_6$, neben der „Monokohlensäure“, H_2CO_3, zurück, so dass:



Kalkspath und Aragonit

sein würde. Geht man von solchen oder den vorher erwähnten Anschauungen aus, so gelangt man wieder zu dem von Hauy ausgesprochenen Satze, dass, wenn zwei Körper verschiedene Krystallform besitzen, sie auch als stofflich verschieden zu betrachten sind; diese Verschiedenheit kann dann in der ungleichen Lagerung der Atome oder der Molekeln begründet sein.

(692) Eine interessante und wichtige Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform wurde von P. Groth entdeckt. Derselbe fand bei der Vergleichung der Krystallformen verschiedener, aber in ihren chemischen Formeln einander nahestehender organischer Verbindungen, dass bei der Ersetzung eines oder mehrerer Atome Wasserstoff in einer solchen durch ein oder mehrere Atome Chlor oder durch Radicale, z. B. durch die einwerthige Gruppe OH oder NO_2, sich das Achsenverhältniss nicht vollständig verändert. Vielmehr stehen die Krystalle der durch die Ersetzung neu entstandenen Substanz zu jenen der ursprünglichen in der Beziehung, dass in ihrem Achsenverhältniss für zwei Achsen die Werthe fast genau dieselben geblieben sind, während der Werth für die dritte Achse eine bedeutendere Veränderung erfahren hat. Auch das Krystallsystem ist häufig dasselbe geblieben, wenngleich auch manchmal, namentlich bei der Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor, die neu entstandene Substanz in einem weniger regelmässigen System wie die ursprüngliche krystallisirt. Groth hat diese Erscheinung als Morphotropie (Veränderung der Form) bezeichnet. Aehnliche Beziehungen hat man später auch bei gewissen anorganischen Verbindungen beobachtet.

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA Biblioteka Główna (2)

Archivum

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
100243 N/1