

# Einführung in die Chemie

in

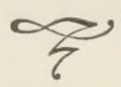
## schulgemäßer Behandlung.



II. Teil:

Lehrbuch der Unter-Prima am Königlichen Realgymnasium  
zu Bromberg,  
zweite Hälfte.

Von Professor Paul Schaub.



Beilage zum Programm Nr. 214.

Bromberg 1907.  
Buchdruckerei von H. Dittmann.



**A**n den Kohlenstoff schließt sich als zweites 4-wertiges Metalloid das Silicium an. Es ist nächst dem Sauerstoff das verbreitetste Element auf der Erde, findet sich aber nirgends frei in der Natur, sondern nur an Sauerstoff gebunden als  $\text{SiO}_2$ , Siliciumdioxid oder Kieselerde. Die Verbindung bildet für sich den Quarz, das gewöhnlichste aller Mineralien mit seinen zahlreichen Varietäten.

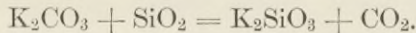
Silicium.  
IV  
Si = 28,2.

Quarz kristallisiert in Formen des hexagonalen Systems, am häufigsten neben der Grundform P das hexagonale Prisma  $\infty$ P, typische Härte 7, (ist nicht mit dem Stahl zu ritzen, schneidet Glas), spec. Gew. 2,5—2,8; andere hervorstechende Eigenschaften dieses Minerals sind der muschelige Bruch, der eigentümliche Fettglanz auf den Bruchflächen und seine Unangreifbarkeit durch Säuren.

Versuch 41. Ein inniges Gemenge von fein zerstoßenem Feuerstein und Pottasche wird in einem Platintiegel stark geglüht — das Gemenge schmilzt, es entweicht in großen Blasen ein Gas. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, lassen wir erkalten — die Schmelze erstarrt zu einer amorphen glasartigen Masse.

Aufschließen  
der Kieselerde,  
Wasserglas.

Das entweichende Gas ist Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , das sich in der Glühhitze bei Gegenwart des  $\text{SiO}_2$  von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abspaltet, während das übrigbleibende basische Oxyd  $\text{K}_2\text{O}$  sich mit  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  verbindet.  $\text{SiO}_2$  ist also wie  $\text{CO}_2$  ein säurebildendes Oxyd, die entstehende Verbindung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  ist ein Salz, nämlich kiesel-saures Kalium,



Die Varietäten des Quarzes lassen sich in 2 bzw. 3 Gruppen unterscheiden:

1. Phanokristallinisch oder deutlich kristallinisch:

Bergkristall, stets in wohl ausgebildeten Kristallen mit muscheligen Bruch, die reinsten wasserhell, aber auch gelblich bis weingelb (Citrin), braun (Rauchquarz oder Rauchtopas) bis pechschwarz (Morion).

Amethyst, violett bis dunkelviolett, Kristalle meist zu „Drusen“ vereinigt.

Gemeiner Quarz tritt als Quarzit oder Quarzfels gesteinsbildend auf und setzt stellenweise ganze Bergmassen und scharf hervortretende Felskämme zusammen, z. B. in Schottland und im Hundsrück, anderseits bildet er einen wesentlichen Gemengteil vieler Gesteine, z. B. des Granits. Durch Zertrümmerung dieser Gesteine und Fortführung der Quarzstücke durch das Wasser gelangen diese unter teilweise weitgehender mechanischer Zerkleinerung in die Flüsse und Meere, wo sie als Kies und Sand abgelagert werden und zur Bildung von Sedimenten führen, aus denen die Sandsteinschichten von bisweilen ungeheurer Mächtigkeit hervorgegangen sind.

Besondere, durch ihre Farbe ausgezeichnete Varietäten des gemeinen Quarzes sind der rosenrote Rosenquarz, der milchweiße Milchquarz, der lauchgrüne Prase u. a.

Eisenkiesel, durch Eisenoxyd bzw. -hydroxyd rot- oder gelbgefärbte Varietät.

2. Kryptokristallinisch (verborgenkristallinisch) oder dicht:

Hornstein, Versteinerungsmaterial (versteinertes Holz), verschiedenartig gefärbt.

Kieselglas, von schieferigem Gefüge, grau, rötlich, gelblich bis schwarz (Zybit).

Saspis, dichte Varietät des Eisenkiesels.

3. Als amorphe oder teilweise amorphe Varietäten gelten:

Der Feuerstein oder Flint, Versteinerungsmaterial in der Kreide, mit flachmuscheligem Bruch, zu äußerst scharfkantigen Stücken zersprengbar, und der Chalcedon mit seinen verschiedenartig gefärbten Varietäten wie Onyx, streifenartig hell und dunkel gefärbt, Carneol rot, Heliotrop dunkelgrün mit blutroten Flecken von Eisenoxyd, Chrysopras, durch Nickeloxyd grün gefärbt.

Der Achat, namentlich in Form von „Mandeln“ vorkommend, ist ein gewöhnlich schichtenweise wechselndes Gemenge verschiedener Varietäten des Quarzes; nach Anordnung der Streifen unterscheidet man Festsachat, Wandachat, Wolkenachat u. dgl. mehr.

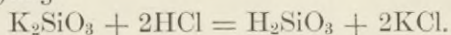
Ann.: Die mineralogischen Angaben sind im wesentlichen den Elementen der Mineralogie von Naumann-Zirkel, Leipzig 1885, entnommen.

Wir fügen zu der erkalteten Schmelze Wasser und erwärmen — sie löst sich klar auf, ev. bis auf einen Rest von überschüssigem unzersehtem Siliciumdioxid.

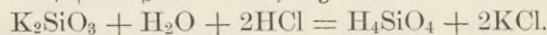
Siliciumdioxid kann also durch Zusammenschmelzen mit Pottasche oder Soda aufgelöst werden, d. h. in lösliche Verbindungen übergeführt werden. Die wäßrigen Lösungen von kieselurem Kalium und Natrium kommen als Wasserglas in den Handel und finden technische Verwendung zum Imprägnieren von leicht entzündlichen Stoffen, Kitten und bei der Herstellung von künstlichen Steinen.

Versuch 42. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einem Teile der Lösung von Versuch 41 starke Salzsäure — es scheidet sich ein durchscheinender gallertartiger Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet in ein rein weißes, äußerst zartes Pulver übergeht.

Die Umsetzung erfolgt unter Austausch des Kaliums gegen den Wasserstoff der Salzsäure nach der Gleichung



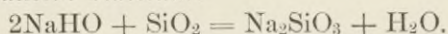
Hiernach wäre  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  d. i. Kieselsäure (entsprechend  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) der schleimige Niederschlag; man nimmt aber an, daß  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  aus der Lösung noch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt und damit  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  bildet, so daß die Gleichung lautet



$\text{H}_4\text{SiO}_4$  ist Orthokieselsäure, die erst beim Trocknen unter Abgabe von Wasser in  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , Metokieselsäure übergeht. Das Verhältnis ist hier dasselbe wie bei der Phosphorsäure, wo die Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  in wäßriger Lösung auch unter Aufnahme von Wasser in die Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  übergeht, jedoch mit dem Unterschiede, daß im Gegensatz zur Orthophosphorsäure die Orthokieselsäure als solche durch keine Reaktion nachgewiesen werden kann.

Versuch 43. Wir erhitzen eine Probe der erhaltenen Metokieselsäure in einem Reagenzgläschen — die Wandung des Glases beschlägt sich mit Wasser. Unter Abgabe von Wasser geht die Kieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  in ihr Anhydrid  $\text{SiO}_2$ , Kieselsäureanhydrid über.

Die so erhaltene Kieselerde ist amorph; wir erwärmen sie mit Natronlauge — sie löst sich auf zu kieselurem Natrium:



Amorphe Kieselerde ist im Gegensatz zur kristallinen in Laugen löslich.

Versuch 44. Wir verdünnen den andern Teil der Lösung von Versuch 41 stärker mit Wasser und fügen verdünnte Salzsäure im Überschuß hinzu — es tritt keine sichtbare Veränderung ein; die durch die Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure bleibt in Lösung, wir haben eine salzsaure Lösung von Kieselsäure.

Versuch 45. Wir unterwerfen diese Lösung der „Dialyse“, indem wir sie in ein cylindrisches Gefäß bringen, dessen Boden aus tierischer Membran oder Pergamentpapier besteht, und diesen „Dialysator“ in reines Wasser senken — nach einiger Zeit reagiert letzteres sauer.  $\text{HCl}$  ebenso  $\text{KCl}$  diffundieren durch die Membran, Kieselsäure bleibt im Dialysator zurück. Wir erneuern von Zeit zu Zeit das Wasser, bis es neutral reagiert und durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird; dann haben wir im Dialysator eine rein wäßrige Lösung von Kieselsäure. Zum Nachweis derselben bringen wir in die in ein Becherglas abgeoffene Lösung einen kleinen Kristall von Pottasche oder Soda — sofort scheidet sich die Kieselsäure in der bekannten gallertartigen Form aus, nur ein verschwindend kleiner Teil bleibt im Wasser gelöst. Amorphe Kieselsäure ist zu 1 Teil in etwa 10000 Teilen Wasser

löslich. Stoffe, welche wie Kieselsäure eine Membran nicht zu durchdringen vermögen, nennt man Kolloide im Gegensatz zu den diffundierbaren Kristalloiden (Säuren und Salze). Wo Kolloide zur Ausscheidung kommen, geschieht es stets in amorpher Form, ihre wässrigen Lösungen, „kolloidale Lösungen“, zeigen keine erhebliche Erniedrigung des Gefrierpunktes und Erhöhung des Siedepunktes und sind den Lösungen der Kristalloide gegenüber als Pseudolösungen zu bezeichnen.

Die Salze der Kieselsäure heißen Silikate; sie sind in der Natur überall verbreitet und setzen neben freier Kieselerde  $\text{SiO}_2$  den größten Teil der Erdrinde zusammen. Sie sind da, wo sie als „primäre Gesteine“ auftreten, selten einfache Silikate, sondern meist sogenannte Doppelsilikate, indem der Wasserstoff der betreffenden Säure durch verschiedene Metalle ersetzt ist. Silikate, ihr Vorkommen in der Natur.

Von der Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  leiten sich ab:

Kieselzinkerz (Galmei)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , rhombisch,  $\text{G.} = 5$ , sp.  $\text{G.} = 3,4$ , farblos oder weiß, aber oft verschiedenartig, meist licht gefärbt; neben dem Zinkspat ein wichtiges Erz für die Zinkgewinnung, (von Säuren gelöst unter Abscheiden von „Kieselgallert“).

Olivin  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  mit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , rhombisch, häufig in körnigen Aggregaten,  $\text{G.} = 6,5-7$ , sp.  $\text{G.} = 3,2-3,5$ , grün, selten anders gefärbt, (wird von Salzsäure und Schwefelsäure zerlegt und zwar um so leichter, je eisenreicher er ist).

Kaliglimmer (Muskovit) von schwankender Zusammensetzung, im wesentlichen Kalium-Aluminiumorthosilikat  $\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}$  od.  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , monoklin, parallel OP sehr vollkommen spaltbar, in dünnen Blättern elastisch biegsam (im Gegensatz zu Gips), farblos, in hohem Grade durchsichtig mit metallartigem Perlmutterglanz, oder doch heller gefärbt als der dunkle Magnesiaglimmer (Biotit). Wesentlicher Gemengteil mancher Gebirgsarten, bildet im Verein mit Quarz den in deutlichen Schichten abgelagerten Glimmerschiefer, und ist neben dem Quarz ein zweiter Gemengteil des Granits. Glimmertafeln finden infolge ihrer großen Spaltbarkeit, Durchsichtigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Hitze mannigfache Verwendung, z. B. zu Fenster Scheiben an Öfen, Lampenzylindern, Objektträgern und Deckgläschen für mikroskopische Präparate u. dgl., (von Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen).

Von der Metakieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  leiten sich ab:

Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$  monoklin,  $\text{G.} = 4,5-6$ , sp.  $\text{G.} = 2,8$ , farblos oder doch meist hell gefärbt, (von Salzsäure vollständig zerlegt).

Mugit  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , monoklin  $\text{G.} = 5-6$ , sp.  $\text{G.} = 2,88-3,5$ , farblos und weiß, doch in verschiedenen Varietäten auch grau, grün bis schwarz gefärbt, (von Säuren nur sehr unvollständig zerlegt).

Hornblende  $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$ , monoklin,  $\text{G.} = 5-6$ , sp.  $\text{G.} = 2,9-3,3$ , farblos, in den Varietäten meist grau, grün bis schwarz (basaltische Hornblende), als feinfaserige Varietät ist wegen seiner mannigfachen Verwendung der Asbest oder Amiant zu erwähnen, (die eisenreichen Varietäten werden von Salzsäure teilweise zerlegt).

Talk  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ , Kristallform nicht bestimmt, meist in krummschaligen oder schuppigen Aggregaten, typische Härte 1, sp.  $\text{G.} = 2,7$ , farblos, meist grün gefärbt, Perlmutter- oder Fettglanz, sehr mild, äußerst fettig anzufühlen, in dünnen Lamellen biegsam, (wird von Säuren nicht angegriffen). Die dichte Varietät Steatit findet als „Speckstein“ praktische Verwendung.

Die bei weitem größte Zahl von Silikaten leitet sich von Polykieselsäuren ab, die man sich analog der Pyroschwefel- und Pyrophosphorsäure durch Vereinigung von mehreren Molekülen der Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  unter Austritt von Wasser entstanden denken kann, die aber in freiem Zustande nicht existieren — wo Kieselsäure zur Ausscheidung kommt, geschieht es in Form der Orthosäure.

Die einfachste Polykieselsäure ist  $2\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ; von ihr leiten sich ab: Serpentin  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , kryptokristallinisch,  $\zeta. = 3-4$ , sp. G. = 2,6, meist in düsteren Farben, gewöhnlich grün, oft mehrfarbig gefleckt, gestreift oder geadert, meist von Chrysotilschnüren, d. i. Serpentinasbest, durchzogen, (wird von Salzsäure, noch leichter von Schwefelsäure zersetzt).

Kaolin oder Porzellanerde,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , scheinbar amorph, sehr weich, mild, zerreiblich,  $\zeta. = 1$ , sp. G. = 2,2, weiß, in feuchtem Zustande sehr plastisch, (von Salzsäure und Schwefelsäure nicht merklich angegriffen), bildet das Hauptmaterial für die Fabrikation des Porzellans.

Von der Säure  $3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  leiten sich ab:

Meerschäum  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , derb und in Knollen, feinerdig, mild, Bruch flachmuschelig,  $\zeta. = 2-2,5$ , sp. G. = 0,99—1,28, weiß, matt, undurchsichtig, fühlt sich fettig an, haftet stark an der Zunge, (durch Salzsäure zersetzt), zu Pfeifenköpfen und Zigarrenspitzen verarbeitet.

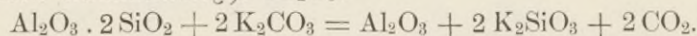
Kalifeldspat oder Orthoklas  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  od.  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , monoklin, parallel den sich rechtwinklig schneidenden Flächen OP und  $\infty\text{P}\infty$  vollkommen spaltbar, auf den Spaltungsflächen Glasglanz bis Perlmutterglanz, der das Mineral im Gestein von anderen Gemengteilen, z. B. dem Quarz, selbst in kleinen Partikeln deutlich unterscheiden läßt; typische Härte 6, sp. G. = 2,53—2,58, farblos, bisweilen wasserhell, häufiger gefärbt, besonders fleischrot, (von Säuren kaum angegriffen), Hauptgemengteil des Granits, der sich aus Feldspat, Quarz und Glimmer zusammensetzt.

Von analoger Zusammensetzung wie der Kalifeldspat ist der trikline Natronfeldspat oder Albit  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , während der ebenfalls trikline Kalifeldspat, Anorthit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  sich von der Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{H}_8(\text{SiO}_4)_2$  ableitet.

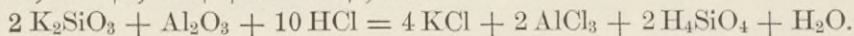
Die Feldspate zeigen unter allen Silikaten die größte Verbreitung, die isomorphen triklinen Natron- und Kalifeldspate bilden meist isomorphe Gemenge von wechselnder Zusammensetzung, die als Plagioklasse, wie der Oligoklas und Labradorit oder Labrador, zusammengefaßt werden.

Auffschließen  
der Silikate.

Wie Kieselerde, so können auch die Silikate im allgemeinen durch Zusammenschmelzen mit Pottasche aufgeschlossen werden. Glüht man z. B. Kaolin mit Pottasche, so verbindet sich alles  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{K}_2\text{O}$  unter Freiwerden von  $\text{CO}_2$ , die Schmelze enthält Kaliumsilikat neben Aluminiumoxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



Behandelt man die Schmelze mit konzentrierter Salzsäure, so gehen  $\text{KCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  in Lösung, während sich Kieselsäure ausscheidet:

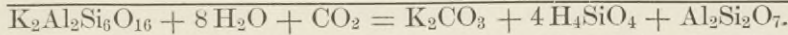
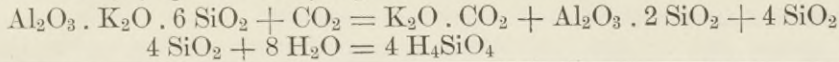


Das Aufschließen geht leichter von statten, wenn man statt reiner Pottasche ein Gemenge mit Soda (5:7) anwendet, da es in diesem Falle zum Schmelzen nicht so hoher Temperaturen bedarf.

Verwitterung  
von Silikaten.

Während in der Glühhitze die Alkalimetallcarbonate neben Kieselerde oder den Silikaten anderer Metalle nicht bestehen können, sondern unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  in Silikate übergehen, macht sich bei gewöhnlicher Temperatur das umgekehrte Verhältnis geltend. Bei gewöhnlicher Temperatur hat die Kohlenensäure das Bestreben, aus den Alkalimetallsilikaten die Kieselsäure auszuscheiden und das Silikat in ein Carbonat überzuführen. Vorgänge dieser Art spielen sich auf unserer Erdoberfläche unausgesetzt ab, indem die Kohlenensäure der Luft in dem angegebenen Sinne zerlegend auf die Silikate, insbesondere auf die Doppelsilikate mit einem Alkalimetall oder auch Calcium und Magnesium einwirkt. Mineralien, welche besonders leicht infolge Einwirkung der Atmosphären der Verwitterung unterliegen, sind die Feldspate und Silikate von äh-

licher Zusammensetzung. Der Umwandlungsprozeß des Orthoklases läßt sich in einfachster Form durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Die Zersetzungserzeugnisse des Feldspats sind also: Pottasche, Kieselsäure und Kaolin.

Die Pottasche geht in Lösung und wird vom Boden festgehalten, wo sie der Pflanzenwelt das zum Gedeihen erforderliche Kalium liefert.

Die Kieselsäure wird ebenfalls gelöst und macht das Ausscheiden von Kiesel-erde durch Organismen erklärlich. Bei den Gräsern, Schein- oder Schneidegräsern, Schachtelhalmen, zum Teil auch bei Palmen, dient sie zur Verkieselung der Oberhaut, desgleichen bei den Kieselalgen in den Gewässern. Auf dem Meeresgrunde gibt es stellenweise Schlammabfälle, die vorwiegend aus den Kieselpanzern von Diatomeen bestehen. Aus solchen Anhäufungen sind die Infusorienerde (Kieselgur oder Bergmehl), z. B. im Untergrunde von Berlin und in der Lüneburger Heide, und die Polierschiefer bei Bilin in Böhmen hervorgegangen. Aus der Kieselsäure des Meeres bauen endlich die Radiolarien und Kieselchwämme ihre Kieselgerüste von äußerster Feinheit und Zierlichkeit auf. Aus heißen Quellen, die reichlicher Kieselsäure gelöst enthalten, scheidet sich dieselbe beim Verdunsten in amorpher Form als Kiesel- sinter, vergleichbar dem Kalksinter, ab; berühmt sind die Kiesel- sinter-Terrassen auf Neuseeland und die Sinter- ablagerungen am Rande der Geysir auf Island. Amorph erstarrte Kieselsäure ist auch der Opal, dessen bläulich- und gelblichweiße halbdurchsichtige Varietät, der edle Opal, ein buntes Farbenspiel zeigt. Der Opal, als dessen eine Varietät der Kiesel- sinter anzusehen ist, ist von erheblich geringerer Härte als der Quarz, gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen Wasser ab und ist fast vollständig löslich in heißer Kalilauge.

Das Kaolin endlich bildet auf primärer Lagerstätte in seiner reinsten Form als weiße Porzellanerde Lager von stellenweise erheblicher Mächtigkeit (Meißen, Altenburg, Halle); wird es aber vom Wasser fortgeschwemmt, so wird es beim Transport mannigfach durch Quarzsand, Calciumcarbonat, Eisenhydroxyd u. dgl. verunreinigt und bildet die verschiedenen Arten von Ton, dessen unreinste Varietät, der Ziegelton oder Lehm, besonders reich an Quarzsand und durch Eisenhydroxyd gelbbraun gefärbt ist; ein mit viel Calciumcarbonat durchsetzter Ton ist der Mergel. Aus den in Gewässern abgelagerten Tonschichten ist durch mäßigen Druck der Schiefer- ton und durch Steigerung desselben der härtere und dichtere Tonschiefer der ältesten Erdschichten mit seinen Varietäten wie Dach- oder Tafelschiefer, Griffelschiefer, Weßschiefer u. a. hervorgegangen.

Noch leichter als der Orthoklas verfallen die Plagioklasse der Verwitterung unter Bildung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , von denen das letztere im Gegensatz zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Boden nicht festgehalten, sondern ausgelaugt und fortgeführt wird.

Durch solche Verwitterungsvorgänge wird unaufhörlich  $\text{CO}_2$  aus dem Kreislauf in der Natur ausgeschaltet, ohne voll ersetzt zu werden, und seit undenklichen Zeiten schreitet, wenn auch in abnehmender Progression, die Verminderung des Kohlen- säure- gehaltenes der Luft fort.

Schmilzt man Quarzsand mit einem Alkalikarbonat zusammen, so erhält man nach Versuch 41 ein in Wasser lösliches Silikat, nämlich Wasserglas; schmilzt man Calciumcarbonat mit Sand zusammen, so erhält man ein schwer schmelzbares, in Wasser unlösliches, aber kristallinisches und daher undurchsichtiges Calciumsilikat; schmilzt man aber ein Gemenge von Alkali- und Calciumcarbonat mit Sand zusammen, so erhält man ein mehr oder weniger schwer schmelzbares, in Wasser und Säuren praktisch unlösliches, amorph erstarrendes und daher durchsichtiges Doppelsilikat, das ist Glas.

Künstliche  
Silicate,  
Glas.

Die wichtigsten Glasarten sind: (nach B. v. Richters Lehrbuch der unorg. Chemie) Das Natronglas, ein Natrium-Calciumsilikat, ist leicht schmelzbar und wird zu Fenster Scheiben und gewöhnlichen Glasgefäßen verwandt.

Das Kaliglas oder Böhmisches Glas, auch Crown Glas genannt, ein Kalium-calciumsilikat, ist schwerer schmelzbar und widersteht der Einwirkung des Wassers und der Säuren besser als das Natronglas. Es wird zur Herstellung schwer schmelzbarer Röhren und anderer chemischer Glasgefäße benutzt.

Das Kristallglas oder Flintglas ist ein Kalium-Bleisilikat; es ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar, bricht das Licht stark und nimmt beim Schleifen hohen Glanz an. Es wird daher zu optischen Zwecken (Linsen und Prismen) und zu Luxusgegenständen verwendet.

Der Straß, welcher zur Imitation von Edelsteinen dient, ist ein Bleiglas, das das Oxyd des Bors\*), eines dreiwertigen Metalloids,  $B_2O_3$  enthält.

Auch die undurchsichtigen Emailarten bestehen aus Bleiglas; sie enthalten als feinste Verteilte Beimengungen gewisse im geschmolzenen Glase unlösliche Verbindungen wie Zinndioxyd  $SnO_2$  und Calciumphosphat  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Ebenso wie die Phosphorsalzperle (vgl. I. T., S. 38) werden auch Glasflüsse durch gewisse Metalloxyde gefärbt, z. B. durch Kupferoxyd grün, durch Kupferoxydul rubinrot, durch Kobaltoxyd blau. Farbige Gläser werden also durch Hinzufügen von Metalloxyden zum Glasfluß erhalten; andererseits wird das durch Eisenoxydul gewöhnlich grünlich gefärbte Fenster- und Bouteillenglas durch Mangansuperoxyd entfärbt, indem das Ferrisilikat zu Ferrisilikat oxydiert, das  $MnO_2$  aber zu Mangansilikat reduziert wird; die gelbliche Farbe des ersteren hebt sich mit der violetten des letzteren (als Komplementärfarben) nahezu auf — der Glasfluß wird entfärbt.

Ein natürliches vulkanisches Glas ist der Obsidian, ein sammet-schwarzes, schwarz-grünes oder auch bräunliches, stark glasglänzendes Gestein mit vollkommen muscheligem, scharfkantigem Bruche. Als ein durch Wasserdampf blasig oder schaumig aufgetriebener Obsidian ist der poröse, vorherrschend hell gefärbte, durch eigentümlichen Seidenglanz ausgezeichnete Bimstein anzusehen.

Flußsäure,  
ein Lösungsmittel für  
Kiesel-erde und  
Silikate.

Das einzige Lösungsmittel für Kiesel-erde in jeder Form, sowie für sämtliche Silikate ist die Flußsäure.

Erwärmt man pulverisierten Flußspat  $CaF_2$  mit konzentrierter Schwefelsäure, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung  $CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$  — es entweicht ein farbloses an der Luft Nebel bildendes Gas. Das Gas ist Wasserstoff-fluorid oder Fluorwasserstoff  $HF$ , es kann durch Abkühlen auf  $-20^\circ$  zu einer farblosen, sehr beweglichen, an der Luft ebenfalls stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet

\*) Anm.: Die Beschreibung des Bors und seiner wichtigsten Verbindungen erfolgt auf Oberprima im Anschluß an den Borax.

Kobalt gehört mit dem ihm sehr nahestehenden Nickel zu den Metallen der Eisengruppe. Es besitzt eine rötlich-weiße Farbe und starken Glanz, ist sehr zähe und schwer schmelzbar, hält sich an der Luft unverändert und wird vom Magneten angezogen, aber schwächer als Eisen und Nickel, sein spec. Gewicht ist 8,9. Es findet hauptsächlich in seinen Verbindungen Verwendung zu Malerfarben, z. B. der blauen Smalte, die fein zerstoßenes Kobaltglas darstellt.

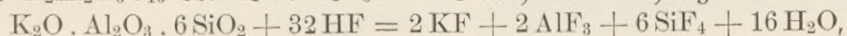
Flußspat oder Fluorit  $CaF_2$ , regulär, meist  $\infty O \infty$ , parallel den Flächen des Oktaeders ausgezeichnet spaltbar, typische Härte 4, sp. G. = 3,1–3,2, farblos, bisweilen wasserhell, aber gewöhnlich mannig-fach gefärbt, manche Varietäten erscheinen im durchfallenden Lichte lebhaft grün, im auffallenden Lichte prächtig blau (Fluorescenz). Der Flußspat schmilzt sehr leicht in der Rotglut und dient daher als „Flußmittel“ beim Verschmelzen von Erzen.

Anm.: Fluor ist nicht farblos, wie im I. Teil, S. 37, Fußnote, angegeben, sondern ein schwach gelblich-grünes Gas.



werden, die bei  $+19^{\circ}$  siedet. Fluorwasserstoff zeigt ein dem Chlorwasserstoff entsprechendes Verhalten. Er löst sich in Wasser zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit, der Flußsäure, die bei einem Gehalt von 35,3% HF konstanten Siedepunkt von  $120^{\circ}$  zeigt. Die Säure ist giftig, wirkt stark ätzend und erzeugt auf der Haut schmerzhaftige Wunden. Mit Ausnahme von Blei, Platin, Gold löst sie alle Metalle zu Fluoriden und zerlegt alle Oxide, insbesondere Kieselerde  $\text{SiO}_2$  unter Bildung von Siliciumfluorid  $\text{SiF}_4$  nach der Gleichung  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$ .

Da Silikate als Verbindungen von basischen Oxiden mit dem säurebildenden Oxid  $\text{SiO}_2$  angesehen werden können, ist es leicht erklärlich, daß auch diese von der Flußsäure zerlegt, bezw. gelöst werden. So erfolgt beispielsweise die Zersetzung des Feldspats  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  od.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  nach der Gleichung



Siliciumfluorid  $\text{SiF}_4$  entweicht gasförmig.

Flußsäure dient in der Analyse zum Aufschließen von Silikaten, wobei zur Ermittlung der Metalle die Metallfluoride durch Erwärmen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt und als solche weiter analysiert werden.

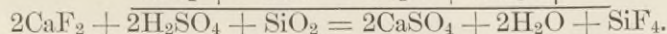
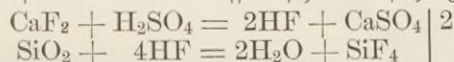
Flußsäure dient ferner zum Ätzen von Glas (Graduieren von Thermometerrohren und dgl.).

Versuch 46. Wir gravieren auf einer mit einer dünnen Wachsschicht überzogenen Glasplatte mittels einer Metallspitze bis auf das Glas eine Zeichnung ein und setzen diese der Einwirkung von Fluorwasserstoffdämpfen aus, die wir in einem Bleigefäß durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Flußspatpulver und konzentrierter Schwefelsäure entwickeln; nach 10 bis 15 Minuten lassen wir erkalten und entfernen die Wachsschicht — die Zeichnung ist bis in die kleinsten Einzelheiten in das Glas eingätzt.

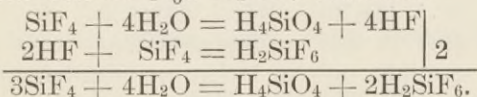
Die geätzten Stellen sind bei Einwirkung gasförmigen Fluorwasserstoffs, wie im vorliegenden Falle, matt, bei Anwendung wässriger Flußsäure dagegen glatt und durchsichtig.

Zum Aufbewahren wässriger Flußsäure dienen gewöhnlich Flaschen von Kautschuk, da letzterer ebensowenig wie Blei und Platin von der Säure angegriffen wird.

Versuch 47. In einer mit doppelt rechtwinklig gebogenem Ableitungsrohr versehenen Kochflasche erwärmen wir ein Gemenge von Flußspat und zerstoßenem Glas oder feinem Sand mit konzentrierter Schwefelsäure und lassen das entweichende Siliciumfluorid unter Quecksilber in einen mit Wasser gefüllten Cylinder eintreten — bei Berührung jeder Gasblase mit dem Wasser scheidet sich gallertartige Kieselsäure in Flocken aus:



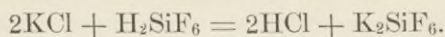
Von dem entstehenden  $\text{SiF}_4$  wird durch Einwirkung des Wassers ein Teil unter Abscheidung von  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  wieder in HF übergeführt, das aber nicht frei wird, sondern sich mit dem andern Teile von  $\text{SiF}_4$  zu  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  verbindet:



$\text{H}_2\text{SiF}_6$  ist Wasserstoffsiliciumfluorid oder Siliciumfluorwasserstoff, es bleibt im Wasser gelöst und erteilt ihm eine saure Reaktion, es ist also eine Säure und zwar eine zweibasische Wasserstoffsäure, deren Wasserstoff durch jedes beliebige Metall ersetzt werden kann; sie selbst ist nur in wässriger Lösung bekannt und spaltet sich beim Eindampfen in ihre Bestandteile  $2\text{HF}$  und  $\text{SiF}_4$ .

Verhalten  
des Silicium-  
fluorids  
zu Wasser,  
Wasserstoff-  
silicium-  
fluorid.

Versuch 48. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer Lösung von Kaliumchlorid Siliciumfluorwasserstoffsäure — es entsteht ein feiner Niederschlag von Kaliumsiliciumfluorid



Kaliumsiliciumfluorid ist eins von den wenigen unlöslichen Salzen des Kaliums, ein anderes von entsprechender Konstitution ist das dem Platinsalmiak gleichende Kaliumplatinchlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (vgl. I. Teil, S. 34).

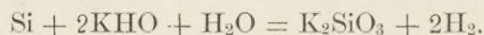
Als eine Verbindung von Aluminiumsilikat mit einem Aluminiumsiliciumfluorid kann der Topas,  $5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$  angesehen werden. In Formen des rhombischen Systems kristallisierend, meist gelblich gefärbt, mit der typischen Härte 8 und dem sp. G. 3,5 gilt er als geschätzter Edelstein.

Darstellung  
des Siliciums.

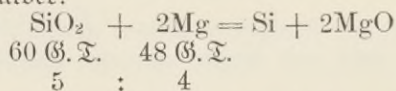
$\text{K}_2\text{SiF}_6$  oder auch  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  kann zur Darstellung des Siliciums benutzt werden, indem man eins der Salze mit dem betreffenden Metall zusammenglüht, wobei  $6\text{KF}$  bezw.  $6\text{NaF}$  abgepalten werden, und Silicium nach dem Auswaschen mit Wasser als glanzloses braunes amorphes Pulver übrig bleibt,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Na} = 6\text{NaF} + \text{Si}$ .

Amorphes Silicium löst sich in geschmolzenem Zink auf und scheidet sich beim Erkalten in schwarzen, stark glänzenden, sehr harten Oktaedern aus, die nach Auflösen des Zinks in  $\text{HCl}$  zurückbleiben, kristallisiertes Silicium.

Die kristallinische Modifikation des Siliciums ist die beständigere; während das amorphe beim Erhitzen an der Luft verbrennt, wird das kristallisierte beim Glühen an der Luft oder im Sauerstoff nicht oxydiert, auch von Flußsäure wird es im Gegensatz zu jenem nicht angegriffen, es löst sich aber ebenso wie das amorphe in heißer konzentrierter Kalilauge unter Freiwerden von Wasserstoff zu Kaliumsilikat,



Eine bequemere Art der Darstellung des Siliciums bietet die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mittels Magnesiumpulver:

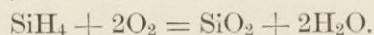


Silicium-  
wasserstoff.

Versuch 49. Ein inniges Gemenge von feinem Quarzsand und Magnesiumpulver zu gleichen Teilen wird in einem Reagenzgläschen erhitzt — unter lebhafter Glüherscheinung geht die Reduktion des  $\text{SiO}_2$  zu Silicium vor sich. Wir bringen das erkaltete Glühprodukt in kleinen Anteilen in eine Schale mit Salzsäure — Gasblasen entweichen und entzünden sich an der Luft, je nach ihrer Größe unter Knall und Bildung von weißen Rauchringen.

Gemäß der obigen Gleichung werden von der angewandten Menge Magnesium nur  $\frac{4}{5}$  zur Reduktion des  $\text{SiO}_2$  verbraucht, der Rest bleibt aber nicht frei, sondern verbindet sich infolge der hohen Temperatur mit einem Teil des Reduktionsproduktes  $\text{Si}$  zu  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , d. i. Magnesiumsilicid, welches also neben amorphem Silicium in dem Glühprodukt enthalten ist und durch Salzsäure unter entweichendem  $\text{SiH}_4$  zu  $\text{MgCl}_2$  gelöst wird:  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$ .

$\text{SiH}_4$  Siliciumwasserstoff ist das entweichende Gas, es ist bei dieser Art der Darstellung mit Wasserstoff vermischt und in diesem verdünnten Zustande selbstentzündlich, seine Verbrennungsprodukte sind  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ,



Der reine Siliciumwasserstoff stellt ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch dar, das sich bei gewöhnlichem Druck an der Luft nur beim Erwärmen entzündet; beim Glühen zerfällt es sich in seine Bestandteile, amorphes Silicium und Wasserstoff.

Eine technisch wichtige Verbindung des Siliciums ist die mit Kohlenstoff: Siliciumkarbid  $\text{SiC}$ , das unter denselben Bedingungen wie Calciumkarbid  $\text{CaC}_2$  entsteht, nämlich wenn man ein Gemenge von Kohlenpulver und Quarzsand den höchsten Temperaturen des elektrischen Ofens aussetzt. Es stellt eine blättrig-kristallinische, grünlich schwarze Masse von großer Härte dar; es ist noch härter als Korund, d. i. kristallisierte Tonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der typischen Härte 9, und wird daher fabrikmäßig im großen hergestellt. Es gelangt als Korund in den Handel und findet als Schleifmittel Verwendung u. a. zu den in der Zahntechnik benutzten „Schleifrädchen“.

Mit Erwähnung des Korunds haben wir alle Mineralien der „Härteskala“ Härteskala kennen gelernt und stellen sie im folgenden zusammen:

1. Talk  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$
2. Gips  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bzw. Steinsalz  $\text{NaCl}$
3. Kalkspat  $\text{CaCO}_3$
4. Flußspat  $\text{CaF}_2$
5. Apatit  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
6. Feldspat  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$
7. Quarz  $\text{SiO}_2$
8. Topas  $5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$
9. Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$
10. Diamant C.

Versuch 50. Wir leiten in kalte verdünnte, höchstens 10%ige Kalilauge Chlor ein — das Gas wird absorbiert, ohne daß die Lösung die Farbe des Chlors annimmt, die Lösung verliert ihre alkalische Reaktion und wirkt dann bleichend auf rotes und blaues Lackmuspapier wie freies Chlor.

Oxyde und  
Oxydäuren des  
Chlors.  
Kalium-  
hypochlorit.

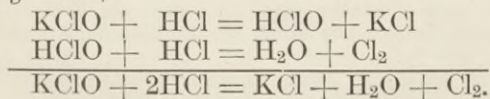
Bei der großen Affinität des Chlors zu Kalium und Wasserstoff dürfen wir die Bildung von  $\text{KCl}$  und  $\text{HCl}$  erwarten, welches letztere aber durch  $\text{KHO}$  zu  $\text{KCl}$  und Wasser neutralisiert wird; der Vorgang entspricht insoweit der Gleichung  $2\text{KHO} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ , jedoch wird der abgetriebene Sauerstoff nicht frei, sondern verbindet sich mit einem Molekül  $\text{KCl}$  zu  $\text{KClO}$ , das gelöst bleibt, überhaupt nur in wäßriger Lösung existiert, so daß die Gleichung lautet  $2\text{KHO} + \text{Cl}_2 = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{KClO}$  ist das Kaliumsalz der unterchlorigen Säure  $\text{HClO}$ , also unterchlorigsaures Kalium oder Kaliumhypochlorit. Die bleichende Wirkung der Lösung beruht auf der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes in  $\text{KCl}$  und  $\text{O}$  und ist derjenigen des Chlors in wäßriger Lösung ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}$ ) zu vergleichen.

Ein gleiches Verhalten wie zu Kalilauge zeigt Chlor zu verdünnter Natronlauge:  $2\text{NaHO} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ , man erhält eine entsprechende Lösung von bleichender Wirkung. Solche Bleichflüssigkeiten oder „Bleichlaugen“ werden im großen durch Einwirkung von Chlor auf Pottasche- oder Sodaauflösung dargestellt und kommen als „Fleckwasser“, Eau de Javelle bzw. Eau de Labarraque in den Handel.

Versuch 51. Wir fügen in einem Reagenzglas zu Fleckwasser Salzsäure — Chlor wird frei.

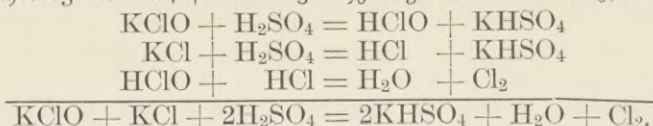
Der Vorgang vollzieht sich in der Weise, daß durch die Salzsäure erst die unterchlorige Säure abgeschieden und letztere dann durch weitere Salzsäure in Wasser und entweichendes Chlor zerlegt wird,



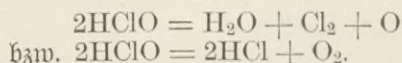
Verhalten  
des Kalium-  
hypochlorits  
zu Säuren.  
Unter-  
chlorige  
Säure.

Der rhomboedrisch kristallisierende Korund gehört in feinen blauen und roten Varietäten als Saphir und Rubin zu den geschätztesten Edelsteinen und liefert in den weniger reinen Varietäten als Smirgel ein vorzügliches Schleifmaterial; der Rubin findet auch zu Uhrenlagern in feinen Uhrwerken Verwendung.

Dieselbe Wirkung wie Salzsäure übt Schwefelsäure aus, insofern als sie nicht nur aus  $\text{KClO}$  die unterchlorige Säure, sondern gleichzeitig aus  $\text{KCl}$  Salzsäure freimacht,



Die unterchlorige Säure kann also aus ihren Salzen weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure ohne Zersetzung abgetrennt werden, sobald eine dieser Säuren im Überschuss angewendet wird. Destilliert man dagegen eine Bleichflüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure, so geht eine wässrige Lösung der, in freiem Zustande nicht bekannten Säure über. Die konzentrierte Lösung ist gelb gefärbt und zersetzt sich leicht im Licht nach der Gleichung

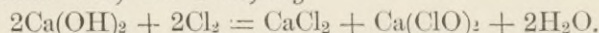


Vergleichen wir die letztere Gleichung mit der Gleichung  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}$ , so finden wir, daß bei gleichem Chlorgehalt die oxydierende und bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure doppelt so groß ist als diejenige des freien Chlors in wässriger Lösung.

Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure und wird schon durch Einwirkung der Kohlensäure aus ihren Salzen abgetrennt. Das im großen dargestellte Fleckwasser enthält freie unterchlorige Säure und zeigt Chlorgeruch.

#### Chlorkalk.

Daselbe Verhalten wie verdünnten Laugen gegenüber zeigt Chlor zu gelöschtem Kalk  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Leitet man Chlor über gelöschten Kalk, so erfolgt die Einwirkung in demselben Sinne wie auf Kalilauge und verläuft unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Calciums nach der Gleichung



Das Reaktionsprodukt stellt ein weißes lockeres Pulver von chlorähnlichem Geruch dar, es ist Bleichkalk oder Chlorkalk. Seine Bestandteile Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  und Calciumhypochlorit  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  bilden, wie man anzunehmen Grund hat, kein Gemenge, sondern sind chemisch mit einander verbunden zu  $\text{CaCl}_2\text{O} : \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{CaCl}_2\text{O}$ , aber nur in trockenem Zustande. In wässriger Lösung bestehen die Salze  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation mehr oder weniger in ihre Ionen gespalten nebeneinander, nämlich die elektropositiven Kationen  $\text{Ca}^+$  und die elektronegativen Anionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{ClO}^-$ , ein Anion  $\text{Cl}_2\text{O}$  gibt es nicht. Der chlorähnliche

Genauere Gefrierpunktbestimmungen wässriger Lösungen haben folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben: Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist proportional der Menge der in der Lösung enthaltenen Moleküle, sie ist also für äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe konstant und beträgt für 1 „Mol“ einer Verbindung, d. i. das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht in 1 l Wasser  $1,85^\circ$ . Dies gilt jedoch nur für Nichtelektrolyten, d. h. für Stoffe, deren Lösung den elektrischen Strom nicht leitet, wie z. B. Zucker und Harnstoff. Das Molekulargewicht des Zuckers  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ist rund 340, das des Harnstoffs  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  60, mithin bewirken 340 g Zucker und 60 g Harnstoff in 1 l Wasser gelöst dieselbe Temperaturerniedrigung von  $1,85^\circ$ . Lösen wir dagegen 1 Mol  $\text{NaCl} = 58$  g in 1 l Wasser, so bewirken diese ungefähr die doppelte Gefrierpunktserniedrigung, die Lösung gefriert erst bei etwa  $-3,5^\circ$ ; die Moleküle  $\text{NaCl}$  sind also als solche nicht in der Lösung enthalten, sondern in ihre elektropositiven  $\text{Na}^+$ -Ionen und elektronegativen  $\text{Cl}^-$ -Ionen zerfallen, die als selbständige Bestandteile nebeneinander bestehen und auf die Gefrierpunktserniedrigung wie freie Moleküle wirken. Das gleiche Verhalten wie  $\text{NaCl}$  zeigen alle Elektrolyte (Salze, Säuren, Basen); sie sind in wässriger Lösung sämtlich je nach dem Grade der Verdünnung, der Temperatur und ihrer chemischen Natur mehr oder weniger in ihre Ionen zerfallen oder dissociiert; letztere sind die alleinigen Träger der Electricitäten und machen als solche die Lösung leitend. (Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius 1887). Alle Reaktionen der Elektrolyte (Salze im weiteren Sinne) sind Reaktionen ihrer Ionen, nämlich der elektropositiven Metall- und Wasserstoffionen als Kationen einerseits und der elektronegativen Hydroxyl- und Säurerestionen als Anionen anderseits. Wasserstoffion  $\text{H}^+$  bewirkt die saure Reaktion,

Geruch des Bleichkalkes erklärt sich aus der Einwirkung des  $\text{CO}_2$  der Luft auf die Verbindung  $\text{CaCl}_2\text{O}$ , die unter Abspaltung von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  übergeführt wird ( $\text{CaCl}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2$ ); auch in geschlossenen Gefäßen erleidet  $\text{CaCl}_2\text{O}$  eine allmähliche Zersetzung, die durch das Sonnenlicht und Erwärmen beschleunigt wird und explosionsartig verlaufen kann.

Chloralkali dient als trockenes Pulver zum Desinfizieren von Droschenständen, Bedürfnisanstalten u. dgl. Die wäßrige Lösung reagiert infolge unzerseht gebliebenen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stark alkalisch, stimmt aber im übrigen in ihrem chemischen Verhalten mit dem Fleckwasser überein. Sie findet in großem Maßstabe in der „Chlorbleiche“ von leinenen und baumwollenen Geweben Verwendung.

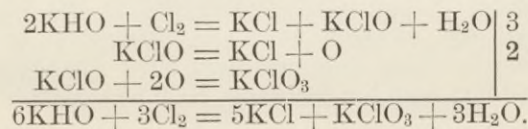
Das Anhydrid der unterchlorigen Säure, also Unterchlorigsäureanhydrid ist  $\text{Cl}_2\text{O}$ , Chlormonoxyd ( $2\text{HClO} - \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2\text{O}$ ). Es entsteht, wenn man Chlor über gefälltes (amorphes), durch Eiswasser gekühltes trocknes Quecksilberoxyd  $\text{HgO}$  leitet,  $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$ , und entweicht als ein gelblich braunes Gas von äußerst unangenehmem Geruch, das durch eine Kältemischung zu einer rotbraunen bei  $5^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Die Verbindung ist äußerst unbeständig und zerfällt sich unter Explosion nicht bloß beim Annähern einer Flamme, sondern auch bei Berührung mit Schwefel, Phosphor und organischen Stoffen.

Mit Wasser verbindet sich, wie zu erwarten,  $\text{Cl}_2\text{O}$  zu unterchloriger Säure  $\text{HClO}$ , die man dementsprechend auch erhalten kann, wenn man Chlor in Wasser leitet, in dem frisch gefälltes Quecksilberoxyd verteilt ist.

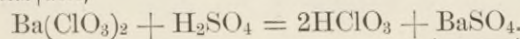
Versuch 52. Wir erhitzen die in Versuch 50 erhaltene Lösung in einem Becherglase — es tritt keinerlei sichtbare Veränderung ein; wir dampfen einen guten Teil der Flüssigkeit ab und lassen erkalten — ein Salz scheidet sich in kleinen glänzenden Schuppen aus.

Der Vorgang kann folgendermaßen erklärt werden: Beim Erhitzen der Lösung spaltet sich ein Teil des  $\text{KClO}$  in  $\text{KCl}$  und  $\text{O}$ ,  $2\text{KClO} = 2\text{KCl} + \text{O}_2$ , der Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern verbindet sich mit einem weiteren Molekül  $\text{KClO}$  zu  $\text{KClO}_3$ , die Umsetzung von je 3 Molekülen  $\text{KClO}$  erfolgt also nach der Gleichung  $3\text{KClO} = 2\text{KCl} + \text{KClO}_3$ .

$\text{KClO}_3$  ist die ausgeschiedene, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung, die man direkt aus Kalilauge und Chlor erhalten kann, indem man letzteres in heiße konzentrierte, mindestens 30%ige Kalilauge leitet. Die Gleichung für den Vorgang, bei dem wir vorübergehend die Bildung von  $\text{KClO}$  annehmen dürfen, leitet sich, wie folgt, ab:



$\text{KClO}_3$  ist das Kaliumsalz der Chlorsäure  $\text{HClO}_3$ , chlorsaures Kalium oder Chloräure. Kaliumchlorat, aus dem die Säure infolge ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht durch Schwefelsäure erhalten werden kann; ihre Darstellung erfolgt durch Umsetzung einer Lösung von Baryumchlorat  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  mit verdünnter Schwefelsäure, wobei  $\text{BaSO}_4$  als unlösliches Salz ausfällt,



Hydroxylon  $\text{OH}'$  die alkalische Reaktion; wo Wasserstoff- und Hydroxylon zusammentreffen, entsteht nicht-dissociiertes Wasser:  $\text{H}' + \text{OH}' = \text{H}_2\text{O}$  (Neutralisation einer Säure durch eine Basis). Silberion  $\text{Ag}'$  ist ein Reagens auf Chlorion  $\text{Cl}'$  und umgekehrt, indem beide sich zu unlöslichem Silberchlorid vereinigen:  $\text{Cl}' + \text{Ag}' = \text{AgCl}$ ; Baryumion  $\text{Ba}''$  ist ebenso ein Reagens auf Sulfation  $\text{SO}_4''$ :  $\text{Ba}'' + \text{SO}_4'' = \text{BaSO}_4$ .

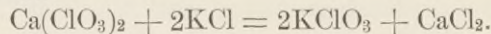
Chlor-  
monoxyd,  
 $\text{Cl}_2\text{O}$ .

Verhalten  
des Kalium-  
hypochlorits  
beim Erhitzen,  
Kalium-  
chlorat.

Die so erhaltene Lösung kann unter der Luftpumpe zu einer klartigen 40%igen Säure konzentriert werden, die bereits bei 40° eine Zersetzung erleidet und stark oxydierend wirkt; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich in ihr. Das Anhydrid der Säure, Chlorpentoxyd  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  ist nicht bekannt.

Technische  
Darstellung  
des Kalium-  
chlorats.

Wie Kaliumhypochlorit in Chlorat, so geht auch Calciumhypochlorit beim Erhitzen einer verdünnten Chlorkalklösung in Calciumchlorat  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  über nach der Gleichung  $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ; das Calciumchlorat ist aber im Gegensatz zum Kaliumchlorat in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Vermischen seiner Lösung mit einer solchen von Kaliumchlorid  $\text{KCl}$  in leicht lösliches Calciumchlorid und schwer lösliches Kaliumchlorat um:



Hierauf beruht die technische Darstellung des Kaliumchlorats: Man leitet Chlor in ein auf etwa 40° erwärmtes Gemenge von Kalkmilch und Sylvin ( $\text{KCl}$ ) —  $\text{KClO}_3$  scheidet sich aus, das beim Umkristallisieren aus heißer Lösung in glänzenden Tafeln des monoklinen Systems auskristallisiert. Es ist bei mittlerer Temperatur in 100 Teilen Wasser nur zu 6 Teilen löslich.

Bemerkenswert ist, daß beim Erhitzen einer konzentrierten Chlorkalklösung der vom Hypochlorit abgespaltene Sauerstoff frei wird; besonders leicht und gleichmäßig erfolgt die Sauerstoffabgabe, wenn man der Lösung einen Katalysator wie Kobaltoryd oder ein Salz desselben zusetzt.

Verhalten  
des Kalium-  
chlorats  
beim Erhitzen.  
Kalium-  
perchlorat.

Versuch 53. Wir erhitzen Kaliumchlorat in einem Reagenzglas — es schmilzt (bei etwa 343°); bei etwas höherer Temperatur fängt die Flüssigkeit scheinbar an zu kochen — Sauerstoff wird frei. Bei weiterem Erhitzen verdickt sich die Flüssigkeit, während die Sauerstoffentwicklung aufhört, um nach einer Weile aufs neue zu beginnen.

Kaliumchlorat enthält kein Kristallwasser; bei mäßigem Erhitzen gibt ein Teil des Salzes seinen Sauerstoff ab, der zum Teil frei wird, zum Teil sich mit dem übrigen  $\text{KClO}_3$  zu  $\text{KClO}_4$  verbindet. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen soll es nach Ostwald, Grundlinien der unorg. Chemie, gelingen, alles  $\text{KClO}_3$  ohne Sauerstoffentwicklung in  $\text{KCl}$  und  $\text{KClO}_4$  überzuführen, indem sich die 3 Atome Sauerstoff von einem Molekül  $\text{KClO}_3$  mit 3 weiteren Molekülen zu  $\text{KClO}_4$  verbinden,  $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ ;  $\text{KClO}_4$  zerfällt erst bei höherer Temperatur in  $\text{KCl}$  und  $2\text{O}_2$ .

$\text{KClO}_4$  ist das Kaliumsalz der Überchlorsäure  $\text{HClO}_4$ , also überchlorsäures Kalium oder Kaliumperchlorat. Infolge seiner geringen Löslichkeit läßt es sich von dem leicht löslichen  $\text{KCl}$  durch Ausziehen des letzteren mit Wasser leicht trennen.

Das Kaliumperchlorat ist von allen Sauerstoffsalzen des Chlors das beständigste; es erleidet beim Erhitzen erst oberhalb 400° eine Zersetzung in  $\text{KCl}$  und  $2\text{O}_2$  und wird durch Behandeln mit Salzsäure nicht verändert, durch Schwefelsäure wird es in Überchlorsäure  $\text{HClO}_4$  übergeführt nach der Gleichung  $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HClO}_4 + \text{KHSO}_4$ .

Über-  
chlorsäure.

Erwärmt man Kaliumperchlorat mit 4 Teilen Schwefelsäure, so destilliert die Überchlorsäure über, die in wasserfreiem Zustande eine bewegliche, farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit darstellt. Sie ist entsprechend ihren Salzen die beständigste von allen Oxy Säuren des Chlors und siedet bei 110° ohne Zersetzung, kann aber unverdünnt nicht aufbewahrt werden, da sie sich in kurzer Zeit unter heftiger Explosion zersetzt, ebenso explodiert sie in Berührung mit Phosphor, Papier, Kohle und anderen

In neuerer Zeit wird das Kaliumchlorat auch auf elektrolytischem Wege gewonnen, indem man eine konzentrierte Lösung von Kaliumchlorid durch den galvanischen Strom zersetzt und das an der Anode frei werdende Chlor auf das an der Kathode entstehende  $\text{KHO}$  einwirken läßt, die unmittelbare Einwirkung kann dadurch erreicht werden, daß man in einer elektrolytischen Zelle mehrere Kathoden und Anoden in abwechselnder Reihenfolge anordnet.

organischen Substanzen; ihr Anhydrid  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ist ebensowenig bekannt wie das der Chlorfäure,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ .

Versuch 54. Wir erhitzen eine kleine Probe von Kaliumchlorat vor dem Lötrohr auf Kohle — es tritt sehr heftige Verpuffung ein. Die Kohle verbrennt auf Kosten des gesamten Sauerstoffs des Salzes  $2\text{KClO}_3 + 3\text{C} = 2\text{KCl} + 3\text{CO}_2$ , Kaliumchlorid bleibt als neutral reagierende Schmelze zurück. Die Verpuffung ist viel heftiger als die des Salpeters, dessen Schmelze infolge der Bildung von Pottasche auch alkalisch reagiert (vgl. I. Teil, Versuch 48).

Verhalten  
des Kalium-  
chlorats  
beim Glühen  
auf Kohle.

Kaliumchlorat ist wegen seiner zu heftigen Wirkung zur Herstellung von Schießpulver nicht geeignet, findet aber als Sprengmittel, sowie in der Feuerwerkerei zu Brillantfeuerwerk Verwendung.

Versuch 55. Wir reiben in einer Reibschale einige Schüppchen Kaliumchlorat mit etwas Schwefel zusammen — unter mehr oder weniger heftigem Knall verbindet sich der Schwefel mit dem Sauerstoff des  $\text{KClO}_3$  zu  $\text{SO}_2$ .

Weitere  
Oxydations-  
versuche.

Desgleichen mischen wir ein wenig Kaliumchlorat mit rotem Phosphor und führen auf einer Eisenschiene auf das Gemisch einen Schlag mit dem Hammer aus — auch hierbei entzündet sich der Phosphor mit heftigem Knall. Wir führen denselben Versuch mit etwas zerstoßenem Schwefelantimon  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aus — die eintretende Wirkung ist dieselbe wie bei Anwendung von Phosphor; die Verbrennungsprodukte sind in den beiden letzten Fällen  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$ .

Auf diesem Verhalten beruht die Herstellung unserer Sicherheitszündhölzer, deren phosphorfreie Kuppen aus einem durch Klebstoff zusammengehaltenen Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestehen, während die Reibfläche an den Schachteln roter Phosphor bildet.

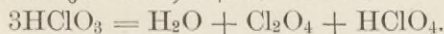
Vorstehende Versuche beweisen, daß das chlorsaure Kalium trotz seiner Beständigkeit ein sehr kräftiges Oxydationsmittel ist. Seine stark oxydierende Wirkung zeigt sich auch in dem Verhalten zu Salzfäure, das wir bereits früher in Versuch 12 des I. Teiles kennen gelernt haben —  $\text{HCl}$  wird durch  $\text{KClO}_3$  zu frei werdendem Chlor oxydiert nach der Gleichung  $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$ .

Verhalten  
des Kalium-  
chlorats  
zu Salzfäure.

Versuch 56. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer kleinen Probe von Kaliumchlorat einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure — es entwickelt sich ein gelbliches Gas, das langsam aufsteigt. Wir erwärmen vorsichtig — unter heftigem Knall tritt Zersetzung ein, ein starker Chlorgeruch macht sich bemerkbar.

Verhalten  
zu Schwefel-  
säure,  
Chlor-  
dioxid.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kaliumchlorat wird Chlorfäure abgespalten, dieselbe spaltet sich analog der Salpetersäure zum Teil in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{O}$ ; der Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern verbindet sich mit einem weiteren Teile der Chlorfäure zu Überchlorfäure  $\text{HClO}_4$ :



$\text{Cl}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{ClO}_2$  ist das gelbliche Gas, das sich beim Erwärmen unter heftigem Knall in seine Bestandteile zerlegt.

Die leichte Zersetzbarkeit des  $\text{ClO}_2$  sowie seine stark oxydierende Wirkung zeigen auch folgende beiden Versuche.

Versuch 57. Wir bringen auf den Boden eines geneigt gehaltenen Becherglases unter Wasser etwas chlorsaures Kalium und dazu einige Stückchen gelben Phosphor und lassen mit Hilfe eines Glasröhrchens oder einer „Pipette“ einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzutreten — unter kleinen Explosionen entzündet sich der Phosphor und verbrennt unter dem Wasser mit hellem Licht.

Das durch die Schwefelsäure frei gewordene  $\text{ClO}_2$  spaltet sich bei Berührung mit dem Phosphor, der durch den frei werdenden Sauerstoff sich unter Wasser entzündet.

Versuch 58. Wir lassen auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker auf einem Asbestdeckel mittels eines Glasstabes einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure fallen — es tritt Entzündung ein, der Zucker verbrennt unter glänzender Lichterscheinung. Hier erfolgt die Zersetzung des Chlordioxyds durch seine Berührung mit dem organischen Stoffe, dem Zucker.

In beiden Versuchen beteiligt sich an der Zersetzung in gleicher Weise wie  $\text{ClO}_2$  auch die Überchlorsäure  $\text{HClO}_4$ .

$\text{ClO}_2$ , Chlordioxyd oder Chlorperoxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gasform besteht, kann durch eine Kältemischung zu einer rotbraunen, bei etwa  $10^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichtet werden, von der man annimmt, daß sie die Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , Chlortetroxyd (früher Unterchlorsäure) hat, analog dem  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  (vgl. I. Teil, S. 34). Das Chlordioxyd löst sich in Wasser mit gelber Farbe, durch Neutralisieren der sauer reagierenden Lösung mit Kalilauge verschwindet die Färbung, es befindet sich neben ev. zur Ausscheidung kommendem  $\text{KClO}_3$  noch  $\text{KClO}_2$ , das Kaliumsalz der wenig bekannten chlorigen Säure  $\text{HClO}_2$ , also chlorigsaures Kalium oder Kaliumchlorit in Lösung. Chlordioxyd kann also als das gemischte Anhydrid der chlorigen Säure und der Chlorsäure angesehen werden, ( $4\text{ClO}_2 = \text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_5$ ), das sich in wäßriger Lösung unter Bildung dieser Säuren spaltet.

Zusammenfassung.

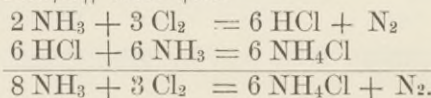
Das Chlor bildet also 4 verschiedene Oxydationsstufen mit den entsprechenden einbasischen Säuren, in denen es eine verschiedene Wertigkeit aufweist und 1-, 3-, 5- und 7-wertig erscheint,

Oxyde		Säuren	Salze
$\text{Cl}_2\text{O}$	Anhydrid der unterchlorigen Säure	$\text{HClO} = \overset{\text{I}}{\text{Cl}} \cdot \text{OH}$	Hypochlorite
$[\text{Cl}_2\text{O}_3]$	" " $\text{Cl}_2\text{O}_4$	$\text{HClO}_2 = \overset{\text{III}}{\text{Cl}} \cdot \text{OH}$	Chlorite
$[\text{Cl}_2\text{O}_5]$		" " Chlorigsäure	$\text{HClO}_3 = \overset{\text{V}}{\text{Cl}} \cdot \text{OH}$
$[\text{Cl}_2\text{O}_7]$	" " Perchlorsäure	$\text{HClO}_4 = \overset{\text{VII}}{\text{Cl}} \cdot \text{OH}$	Perchlorate.

Die Affinität des Chlors zu Sauerstoff ist, wie aus der Unbeständigkeit und stark oxydierenden Wirkung der Verbindungen hervorgeht, verhältnismäßig gering, nimmt aber mit steigendem Sauerstoffgehalt zu; die Verbindungen, in denen das Chlor einwertig auftritt, sind die unbeständigsten, diejenigen, in denen es siebenwertig erscheint, die beständigsten — Hypochlorite sowie die unterchlorige Säure werden durch Salzsäure fast momentan, Chlorate mäßig schnell, Perchlorate gar nicht zersetzt.

Verhalten des Chlors zu Ammoniak. Chlorstickstoff,  $\text{NCl}_3$ .

Leitet man Chlor in eine wäßrige Ammoniaklösung (Salmiakgeist), so verbindet es sich mit dem Wasserstoff von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HCl}$ , das mit weiterem  $\text{NH}_3$  Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bildet — Stickstoff wird frei:



Der aus Verbindungen wie Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder Ammoniumnitrit  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (Vergl. I. Teil, S. 34) entbundene Stickstoff zeigt ein geringeres spezifisches Gewicht als der atmosphärische Stickstoff, der durch Überleiten von trockener, von  $\text{CO}_2$  befreiter Luft über glühende Kupferdrehspläne gewonnen wird. Diese anfangs rätselhafte Abweichung wurde von Rayleigh und Ramsay (1894) dahin aufgeklärt, daß in der Luft neben dem Stickstoff noch ein anderes schwereres Gas enthalten ist, das sich mit dem Kupfer ebensowenig wie der Stickstoff verbindet und mit diesem vermischt entweicht. Man nannte dieses neu entdeckte in der Luft zu 0,9 Vol. % enthaltene Gas vom spezifischen Gewicht 20 Argon (Ar), das sich vom Stickstoff abgesehen vom Spektrum auch noch dadurch unterscheidet, daß es mit anderen Elementen überhaupt keinerlei Verbindungen eingeht. Neben dem Argon hat man dann noch in der Luft eine Anzahl ähnlicher Gase, wenn auch nur in äußerst geringen Mengen, aufgefunden. Diese Begleiter des Argons sind Neon (Ne), Krypton (Kr) und Xenon (X), die sogenannten Edelgase.



Bei weiterem Einleiten von Chlor im Überschuß verbindet sich dieses nicht nur mit dem Wasserstoff des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $\text{HCl}$ , sondern auch mit dem Stickstoff zu  $\text{NCl}_3$  nach der Gleichung  $\text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2 = 4 \text{HCl} + \text{NCl}_3$ ; —  $\text{NCl}_3$ , Chlorstickstoff, scheidet sich in gelblichen öartigen zu Boden sinkenden Tropfen aus. Dieser Chlorstickstoff ist wegen seiner überaus leichten unter heftigster Explosion vor sich gehenden Zersetzbarkeit von allen bekannten Stoffen der gefährlichste, bei dessen Entdeckung (1811) der Physiker Dulong ein Auge und 3 Finger verlor.

Auf gefahrlose Weise läßt sich die Bildung und leichte Explodierbarkeit des Chlorstickstoffs durch folgenden Versuch zeigen.

Versuch 59. Wir unterwerfen eine bei  $28^\circ$  gesättigte Salmiaklösung ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), die mit einer dünnen Schicht von Terpentinöl bedeckt ist, der Elektrolyse — am positiven Pole entbinden sich alsbald gelbe Tröpfchen, die in der konzentrierten Lösung in die Höhe steigen und bei der Berührung mit dem Öl sich unter kleinen Explosionen zersetzen.

Unter Einwirkung des elektrischen Stromes auf den Elektrolyten wandern die Ammoniumionen nach der Kathode und zerfallen unter Abgabe ihrer positiven Elektrizität an den metallischen Leiter in Ammoniak und entweichenden Wasserstoff:  $2 \text{NH}_4 = 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2$ ; die Chlorionen wandern nach der Anode und gehen hier unter Abgabe ihrer negativen Elektrizität an den metallischen Leiter in den elementaren Zustand über, in welchem sie sich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der oben angegebenen Gleichung  $\text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2 = 4 \text{HCl} + \text{NCl}_3$  in Salzsäure und Chlorstickstoff umsetzen, welcher letztere in kleinen Tröpfchen aufsteigt und sich bei der Berührung mit dem Terpentinöl unter Verpuffen in seine Bestandteile zerlegt.

Den Metalloiden Schwefel und Phosphor gegenüber verhält sich Chlor wie zu Arsen und Antimon (vergl. I. Teil, Versuch 80 und Versuch 13) und bildet mit ihnen Chloride wie Schwefeldichlorid  $\text{SCl}_2$ , Schwefeltetrachlorid  $\text{SCl}_4$ , Einfachchlorschwefel oder Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Phosphortrichlorid  $\text{PCl}_3$  und Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$ .

Verhalten  
des Chlors  
zu Schwefel  
und  
Phosphor.

Von den Chloriden des Schwefels ist das beständigste und zugleich technisch wichtige das Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Es wird erhalten, indem man trocknes Chlor über geschmolzenen Schwefel leitet und die entweichenden Dämpfe in einer kühlgehaltenen Vorlage verdichtet.

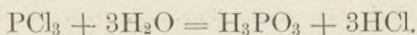
Schwefel-  
chlorür  
 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

$\text{S}_2\text{Cl}_2$  stellt eine rotgelbe bei  $139^\circ$  siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch dar. Da seine Dampfdichte 67 beträgt, ist das Molekulargewicht 134, mithin kommt der Verbindung in Dampfform die Formel  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und nicht  $\text{SCl}$  zu. In Berührung mit Wasser erleidet es eine Zersetzung unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , und Abscheidung von Schwefel. Der Vorgang kann durch die Gleichung  $2 \text{S}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{HCl} + 3 \text{S}$  ausgedrückt werden, indes ist das Mengenverhältnis der entstehenden Produkte je nach der angewandten Wassermenge verschieden.

Das Schwefelchlorür löst leicht Schwefel auf wie Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  und dient zum „Vulkanisieren“ des Kautschuks, wodurch dieser elastischer und widerstandsfähiger gegen Temperaturänderungen wird.

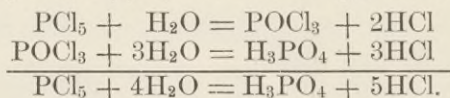
Wie Schwefelchlorür wird Phosphorchlorür  $\text{PCl}_3$  durch Überleiten von trockenem Chlor über schwach erwärmten Phosphor erhalten und stellt eine farblose, bei  $76^\circ$  siedende Flüssigkeit von scharfem, eigentümlichem Geruch dar. Es raucht stark an der Luft, indem es sich mit Wasser zu phosphoriger Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Salzsäure umsetzt:

Phosphor-  
trichlorid  
oder  
Phosphor-  
chlorür  
 $\text{PCl}_3$ .



Phosphor-  
pentachlorid  
oder  
Phosphor-  
chlorid  
PCl<sub>5</sub>.

Durch weiteres Einwirken von Chlor auf flüssiges Phosphortrichlorid entsteht Phosphorpentachlorid PCl<sub>5</sub>, ein fester, kristallinischer, gelblichweißer Körper, der an feuchter Luft ebenfalls stark raucht, indem er mit Wasser Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. Phosphoroychlorid POCl<sub>3</sub> und Salzsäure bildet. Läßt man nämlich eine geringe Wassermenge auf PCl<sub>5</sub> einwirken, wie es bei Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft der Fall ist, so entsteht POCl<sub>3</sub> (eine farblose, bei 107° siedende Flüssigkeit), das sich erst mit mehr Wasser zu Phosphorsäure und Salzsäure umsetzt:



Das Phosphorpentachlorid findet in der organischen Chemie eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Die Halo-  
gene Brom  
und Jod.

Das Chlor ist der Hauptvertreter der Halogene, von denen Brom und Jod sich ihm aufs engste anschließen. Die Zusammengehörigkeit dieser 3 einwertigen Metalloide findet sich bereits in ihren Atomgewichten ausgesprochen, insofern als das Atomgewicht des Broms Br = 79,36 nahezu in der Mitte steht zwischen dem des Chlors Cl = 35,18 (früher 35,4, wie in I. Teil angenommen) und des Jods J = 125,90; die 3 Elemente bilden eine sogenannte Triade und zeigen sowohl in ihrem Vorkommen in der Natur als auch in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nur gradweise Unterschiede.

Physikalische  
Eigenschaften.

Während das Chlor ein gelbgrünes, leicht zu verflüssigendes Gas darstellt, ist Brom eine schwere rotbraune Flüssigkeit vom spec. Gem. 3,18 von höchst durchdringendem, chlorähnlichem Geruch, die schon bei mittlerer Temperatur dunkelrotbraune Dämpfe bildet und bei 63° siedet; bei -7,3° erstarrt sie zu einer gelbgrünen schuppigen Kristallmasse, die metallisch glänzt und dem Jod gleicht. Dieses letztere ist ein grauschwarzer Körper, der in großen metallglänzenden Tafeln mit starkem Metallglanz sublimiert. Es hat einen eigentümlichen, etwas an Chlor erinnernden Geruch und schmilzt bei 113° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die bei etwa 200° siedet und sich in einen dunkelvioioletten Dampf verwandelt. (Vgl. Teil I, S. 40, Fußnote.)

Vorkommen.

Wie das Chlor finden sich Brom und Jod besonders an Natrium und Magnesium gebunden in Form von Bromiden und Jodiden im Meerwasser und vielen Soolquellen (Risingen, Kreuznach, die Adelsheidsquelle bei Heilbrunn in Oberbayern), wenn auch nur in geringen Mengen, und zwar Jod spärlicher als Brom. Während das Brom noch zu etwa 0,06 g in einem Liter Meerwasser enthalten ist, so daß die Abraumalze von Staßfurt für Deutschland das einzige Material zu seiner Darstellung bilden, findet sich das Jod in kaum nachweisbaren Spuren, wird aber besonders als Natriumjodid NaJ von den Meerespflanzen aufgenommen und aus deren Asche gewonnen. In nicht unerheblichen Mengen findet sich außerdem das Jod als Natriumjodat NaJO<sub>3</sub> im Chilealpeter, dessen Mutterlaugen den bei weitem größten Teil des in den Handel kommenden Jods liefern.

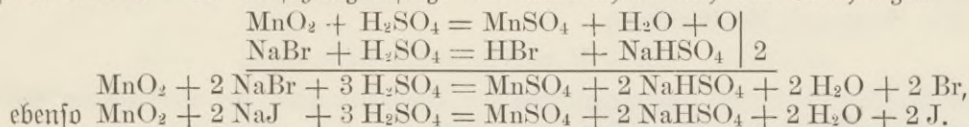
Darstellung.

Versuch 60. Wir rühren in einer Kochflasche ein Gemisch von Natriumbromid und Braunstein mit etwas Wasser an und fügen konzentrierte Schwefelsäure hinzu — sofort treten rotbraune Bromdämpfe auf, die bei geringem Erwärmen aus der Flasche hervorquellen und unter Anwendung einer Retorte in einer kühl gehaltenen Vorlage

Das Chlor wurde 1774 zuerst von Scheele aus Braunstein und Salzsäure erhalten, aber erst Davy stellte 1810 seine elementare Natur fest. Das Brom wurde 1826 von Balard in den Abdampfungsrückständen bei der Gewinnung von Seesalz entdeckt und genauer untersucht. Das Jod wurde 1812 von Courtois in der Mutterlauge der aus der Asche von Seepflanzen dargestellten Soda entdeckt und 1813 von Gay-Lussac genauer untersucht und Jod genannt.

zu flüssigem Brom verdichtet werden können. In gleicher Weise wird Jod frei, wenn wir denselben Versuch mit Kaliumjodid KJ ausführen.

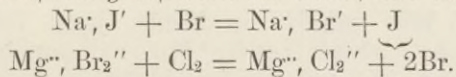
Brom und Jod können wie Chlor durch Erwärmen eines Gemisches ihrer Natrium- bzw. Magnesiumverbindungen und Braunstein mit Schwefelsäure dargestellt werden. Die Umsetzung erfolgt wie beim Chlor nach den Gleichungen



Ein anderes Verfahren, wie es für die Bromgewinnung aus  $\text{MgBr}_2$  in Stafffurt Anwendung findet, beruht auf der größeren Reaktionsfähigkeit des Chlors im Vergleich mit der des Broms und Jods.

Versuch 61. Wir fügen in einem geräumigen Reagenzglas zu einer Lösung von Natriumjodid Chlornasser — die Lösung färbt sich dunkelrot und bei weiterem Zusetzen von Chlornasser scheidet sich Jod in Form eines dunklen Schlammes ab.

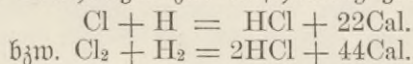
Der Vorgang wird durch die Gleichung  $2\text{NaJ} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{J}_2$  ausgedrückt und beweist, daß das Chlor eine größere Affinität zu Metallen hat als Jod und auch als Brom, wie durch den entsprechenden Versuch mit NaBr gezeigt werden kann. Allgemein nimmt die Affinität der Halogene zu den Metallen mit steigendem Atomgewicht ab, indem das leichtere Halogen das schwerere aus seinen Salzen verdrängt, d. h. sich in das Ion verwandelt, während das schwerere in den elementaren Zustand übergeht; Chlor hat ein größeres Ionisierungsbestreben als Brom, und dieses ein größeres als Jod:



Die bei dem Versuche auftretende Rotfärbung erklärt sich dadurch, daß das sich zuerst ausscheidende Jod in Lösung geht (Lösung von Jod in Jodkalium), indem es sich mit dem Jodion der Lösung zu Trijodion  $\text{J}_3'$  verbindet:  $\text{J}' + \text{J}_2 = \text{J}_3'$  (Ostwald, Grundlinien der unorg. Chemie, S. 242).

Ein entsprechendes Verhalten wie zu Metallen zeigen die Halogene zu Wasserstoff. Mit steigendem Atomgewicht nimmt ihre Affinität zu Wasserstoff ab: Chlor verbindet sich mit Wasserstoff nicht nur bei höherer Temperatur, sondern auch durch Einwirkung des direkten Sonnen- oder Magnesiumlichtes, die direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff geht erst bei der Glühhitze vor sich oder bei Gegenwart eines Katalysators wie Platinschwamm; die des Jods mit Wasserstoff findet nur dann statt (und auch nur teilweise), wenn man beide Elemente in Gasform über Platinschwamm leitet. Demgemäß ist HCl eine sehr beständige Verbindung, die erst bei  $1500^\circ$  eine teilweise Zersetzung (Dissoziation) erleidet; das weniger beständige HBr zeigt bei  $800^\circ$ , und das ziemlich unbeständige HJ schon bei  $180^\circ$  einen teilweisen Zerfall in seine Bestandteile.

Das Verhalten der Halogene Chlor, Brom, Jod zu Wasserstoff wie zu den Metallen findet seine Erklärung in der Verschiedenheit der Energieverhältnisse, wie sie uns in den thermochemischen Gleichungen zur Anschauung gebracht werden.

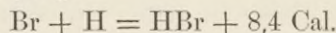


Zum Messen von Wärmemengen dient als Einheit entweder diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist, um  $1 \text{ g} = 1 \text{ ccm}$  Wasser um  $1^\circ$  zu erwärmen, man bezeichnet sie als kleine Kalorie cal., oder die 1000 mal so große Wärmemenge, die erforderlich ist, um  $1 \text{ kg} = 1 \text{ l}$  Wasser um  $1^\circ$  zu erwärmen, und die als große Kalorie Cal. bezeichnet wird. Um die bei einer Reaktion verbrauchte oder entstehende Wärme zu ermitteln, läßt man die Reaktion in einem „Kalorimeter“ vor sich gehen, d. i. ein Gefäß, welches so konstruiert ist, daß keine Wärme verloren geht, und welches eine bekannte Gewichtsmenge Wasser enthält, dessen Temperatur vor und nach der Reaktion bestimmt wird.

Verhalten  
zu Wasserstoff.

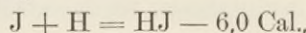
Diese Gleichung sagt aus, daß bei der Vereinigung von 35,18 g Chlor mit 1 g Wasserstoff 22 große Kalorien frei werden, daß also das entstehende Produkt HCl um den Wärmebetrag von 22 Cal. an Energie ärmer ist als die beiden Elemente Chlor und Wasserstoff zusammengenommen — der wahre Energiegehalt der Stoffe ist uns unbekannt.

Für Brom gilt die Gleichung



Hier ist der Überschuß des Energiegehaltes der Elemente dem der Verbindung gegenüber erheblich kleiner als beim Chlor.

Für Jod gilt die Gleichung



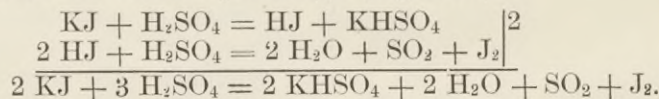
sie sagt aus, daß bei der Vereinigung von 125,90 g Jod mit 1 g Wasserstoff 6 große Kalorien verbraucht werden, daß somit der Energiegehalt der Verbindung HJ um diesen Betrag größer ist als derjenige der Elemente Jod und Wasserstoff zusammengenommen. — Jod und Wasserstoff vereinigen sich also nur bei Zufügen von Energie, die Verbindung HJ (= - 6,0 Cal.) ist mithin eine endothermische, bei ihrem Zerfall wird Wärme frei; HBr (= + 8,4 Cal.) und HJ (= + 22,0 Cal.) sind exothermische Verbindungen, bei ihrem Zerfall wird Wärme verbraucht, und zwar bei HCl mehr als bei HBr, mithin ist HCl die beständigste der 3 Verbindungen, HJ die bei weitem unbeständigste.

Brom-  
wasserstoff-  
und  
Jodwasser-  
stoffsäure.

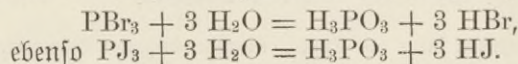
Wie HCl sind auch HBr und HJ in Wasser leicht löslich und bilden damit Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, von denen die erstere bei 125° mit 46,8% HBr, letztere bei 127° mit 57,7% HJ destilliert — Salzsäure destilliert bei 110° mit 20% HCl. Auch hier ist die Jodwasserstoffsäure die unbeständigste, die durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur (namentlich im Sonnenlichte) allmählich zerlegt wird:  $2 \text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{J}$ . Das abgeschiedene Jod, das anfangs in der Säure mit rotbrauner Farbe gelöst bleibt als  $\text{J}_3'$  (Lösung von Jod in Jodwasserstoff), scheidet sich bei hinreichender Konzentration später in schönen Kristallen aus.

Jodwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel.

Versuch 62. Fein zerriebenes Kaliumjodid wird in einem Reagenzglas mit Schwefelsäure erwärmt — violette Joddämpfe steigen auf:



Indem also der frei gemachte Jodwasserstoff sofort auf die Schwefelsäure reduzierend wirkt, kann er durch diese aus seinen Salzen ohne Zersetzung nicht abgeschieden werden. Ebenso erleidet Bromwasserstoff durch Schwefelsäure eine teilweise Zersetzung. Die Darstellung der Säuren erfolgt daher auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Phosphortribromid  $\text{PBr}_3$  bzw. -trijodid  $\text{PJ}_3$  auf Wasser (vgl.  $\text{PCl}_3$  auf S. 17):



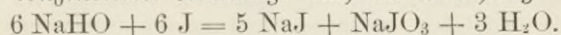
Statt die fertigen Phosphorverbindungen anzuwenden, kann man die Halogene direkt auf Phosphor (roten) unter Wasser einwirken lassen, wobei man vorübergehend die Bildung von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PJ}_3$  annehmen darf.

Die Oxyde und Oxy Säuren des Broms und Jods sind, soweit sie existieren, denen des Chlors entsprechend zusammengesetzt, nämlich

HBrO, unterbromige Säure, Anhydrid	Br <sub>2</sub> O	unbekannt
HBrO <sub>3</sub> , Bromsäure,	"	Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "
HBrO <sub>4</sub> , überbromsäure,	"	Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub> "
HJO <sub>3</sub> , Jodsäure,	"	J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (krystallinisch)
HJO <sub>4</sub> , überjodsäure,	"	J <sub>2</sub> O <sub>7</sub> unbekannt.

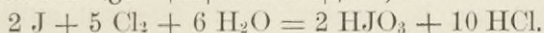
Oxyde  
und Oxy Säuren  
des Broms  
und Jods.

Versuch 63. Wir fügen in einem Reagenzglas zu konzentrierter Natronlauge so lange fein pulverisiertes Jod, als gelöst wird — Natriumjodat scheidet sich in farblosen seidenglänzenden Nadeln aus. Die Umsetzung erfolgt entsprechend der Einwirkung von Chlor auf heiße konzentrierte Kalilauge nach der Gleichung



NaJO<sub>3</sub> Natriumjodat oder jodsaures Natrium ist, wie bereits oben bemerkt, im Chilesalpeter enthalten.

Die dem Natriumjodat entsprechende Jodsäure HJO<sub>3</sub> kann durch Einleiten von Chlor in Wasser, in dem Jod suspendiert ist, erhalten werden:



Die Säure krystallisiert beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in farblosen rhombischen Tafeln aus; sie zerfällt beim Erhitzen auf 170° in Wasser und ihr Anhydrid J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Jodsäureanhydrid, ein weißes krystallinisches Pulver, das bei weiterem Erhitzen auf 300° in Jod und Sauerstoff zerfällt.

Die überjodsäure HJO<sub>4</sub> entsteht bei Einwirkung von Jod auf überchlorsäure nach der Gleichung  $2 \text{HClO}_4 + 2 \text{J} = 2 \text{HJO}_4 + \text{Cl}_2$ ; beim Verdunsten der wäßrigen Lösung krystallisiert sie mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O; die Krystalle zerfließen an der Luft, schmelzen bei 130° und zersetzen sich bei höherer Temperatur in Wasser und überjodsäureanhydrid J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, das aber sofort in Sauerstoff und Jodsäureanhydrid J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zerfällt.

Die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff sind beständiger als die des Broms und Chlors, und wir sehen, daß die Affinität der Halogene zu Sauerstoff (im Gegensatz zu Wasserstoff) mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Chlor hat die stärkste Affinität zu Wasserstoff, die schwächste zu Sauerstoff; Jod hat die schwächste Affinität zu Wasserstoff, die stärkste zu Sauerstoff, so daß es das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängt. Brom steht hinsichtlich seiner Affinitäten zwischen Chlor und Jod — das 4. Halogen Fluor mit dem Atomgewicht F = 19, genauer 18,9, verbindet sich gar nicht mit Sauerstoff, hat aber zu Wasserstoff eine noch stärkere Affinität als Chlor.

Versuch 64. Wir fügen in einem Becherglas zu einer Lösung von Jod in Jodkalium Ammoniak — es scheidet sich allmählich ein schwarzer pulverförmiger Körper ab. Wir filtrieren ihn ab, verteilen ihn nach dem Auswaschen mit Wasser auf dem ausgebreiteten Filter und zerteilen dies in kleinere Stücke, die wir auf einem Brett von einander gesondert trocknen lassen — bei der leisesten Berührung der trocknen Anteile, etwa mit einer Federfahne, explodieren sie mit großer Heftigkeit unter Entwicklung aufsteigender Joddämpfe.

Die Umsetzung geht in der Weise vor sich, daß der Wasserstoff von NH<sub>3</sub> teilweise oder ganz durch Jod ersetzt wird, so daß Verbindungen wie NJ<sub>2</sub>H oder NJ<sub>3</sub> („Substitutionsprodukte“ des Ammoniaks) entstehen. Diese Produkte sind stark endothermische Verbindungen wie Chlorstickstoff, dessen Bildungswärme sich aus thermochemischen Berechnungen (N,Cl<sub>3</sub>) = - 44,9 Cal. ergibt.

Wie Chlor, so vereinigen sich auch Brom und Jod direkt mit Schwefel und Phosphor zu Verbindungen, von denen besonders PBr<sub>3</sub> und PJ<sub>3</sub> wegen ihrer Verwendung zur Darstellung der betreffenden Halogensäuren bemerkenswert sind.

Verhalten  
des Jods  
zu Ammoniak,  
Jod-  
stickstoff.

Verhalten  
des Broms  
und Jods  
zu Schwefel  
und Phosphor.

Ozon.

Versuch 65. Wir fügen in einem Reagenzglas zu Baryumsuperoxyd  $\text{BaO}_2$  konzentrierte Schwefelsäure — Sauerstoff wird frei, ein an die Mündung gehaltenen angefeuchteter Streifen von Jodkaliumstärkepapier wird blau gefärbt.

Durch Einwirkung des Sauerstoffs wird  $\text{KJ}$  unter Mitwirkung des Wassers zu  $\text{KHO}$  oxydiert — Jod wird frei und färbt die Stärke blau:  $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{KHO} + 2\text{J}$ .

Führen wir denselben Versuch mit dem aus  $\text{KClO}_3$  dargestellten Sauerstoff aus, so tritt keine Einwirkung auf das Reagenzpapier ein. Der aus  $\text{BaO}_2$  entwickelte Sauerstoff ist also wirksamer als der gewöhnliche, es ist aktiver Sauerstoff; er unterscheidet sich außerdem noch von dem gewöhnlichen durch einen eigentümlichen, etwas an Chlor erinnernden, bei längerem Einatmen Übelkeit hervorrufenden Geruch, und ist deshalb Ozon genannt worden (Schönbein 1840). Das Auftreten von Ozon mit seinem Geruch und seiner Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier beobachtet man auch in der Nähe einer in Tätigkeit gesetzten Influenzmaschine; der Sauerstoff der Luft wird also durch elektrische Entladungen in aktiven Sauerstoff übergeführt, aber niemals in seinem vollen Betrage, sondern höchstens zu 5,6%, und wir haben hier den Fall, daß ein Element wie Sauerstoff durch augenfällige Aufnahme von Energie (Umwandlung elektrischer Energie in chemische) in eine allotrope Modifikation, das Ozon, übergeführt wird, dessen Molekularformel wir, da es ebenfalls in Gasform auftritt, bestimmen können.

Molekularformel  
des Ozons  $\text{O}_3$ .

Ozonisierter Sauerstoff geht beim Erhitzen auf  $300^\circ$  unter Volumvergrößerung in gewöhnlichen Sauerstoff über, andererseits wird das Ozon von Terpentinöl ohne Zersetzung absorbiert. Leitet man also ein bestimmtes Volumen ozonisierten Sauerstoffs durch Terpentinöl und erhitzt andererseits ein gleiches Volumen über  $300^\circ$ , so ergeben Messungen der entstehenden Volumina, daß der Volumenzuwachs in dem einen Falle genau die Hälfte der Volumverminderung im anderen Falle beträgt; ein Volumen Ozon vergrößert sich also beim Übergange in gewöhnlichen Sauerstoff um die Hälfte seines Betrages.

Wir haben also  
 1 Vol. Ozon =  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff,  
 oder 2 Vol. Ozon = 3 Vol. Sauerstoff, mithin zufolge des  
 Avogadro'schen Gesetzes 2 Moleküle Ozon = 3 Moleküle Sauerstoff,  
 d. h.  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ .

Die Molekularformel des Ozons ist also  $\text{O}_3$ , was auch durch die Bestimmung seiner Gasdichte = 24 bestätigt wird, da hiernach sein Molekulargewicht 48 beträgt. Ozon ist also oxydierender Sauerstoff, der im Molekül nur mit 1 Atom O oxydierend wirkt, also dabei keine Volumveränderung erfährt:  $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{KHO} + 2\text{J} + \text{O}_2$

Da bei Abspaltung des Sauerstoffatoms im Molekül  $\text{O}_3$  32,4 große Kalorien frei werden,  $(\text{O}_2, \text{O}) = -32,4$  Cal., so erklärt sich hieraus die stark oxydierende Wirkung des Ozons.

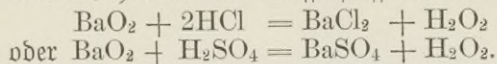
Ozonisierter Sauerstoff wird im großen unter Anwendung besonders konstruierter Induktionsröhren dargestellt und unter anderem zum Bleichen zarter Spitzengewebe, sowie zum Sterilisieren von Trinkwasser (Ozonwasserwerk in Wiesbaden) angewendet. Auch die Rasenbleiche beruht auf der Wirkung von Ozon, das bei raschem Verdunsten des Wassers entsteht.

Reines Ozon erhält man, wenn man ozonisierten Sauerstoff durch eine mittels siedenden Sauerstoffs auf  $-181^\circ$  abgekühlte Röhre leitet; es verdichtet sich dann zu einer blauen Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei  $-106^\circ$  siedet und sich in einen blauen Dampf verwandelt.

Wasserstoff-  
superoxyd  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ .

In demselben Verhältnis, in welchem Ozon zu Sauerstoff steht, steht Wasserstoffsuperoxyd  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält diese Verbindung, indem man einen wäßrigen Brei von  $\text{BaO}_2$ , bzw. dessen Hydrat  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in kalte verdünnte Salz-

säure oder stark abgekühlte verdünnte Schwefelsäure einträgt. In diesem Falle wird weder Chlor noch Sauerstoff frei (vergl. I. Teil, S. 52), sondern der von  $\text{BaO}_2$  abgespaltene Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff der Säure zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



$\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich auch, obgleich nur in geringen Mengen, bei vielen langsamen Oxydationen an der Luft, wobei häufig auch Ozon entsteht. Läßt man z. B. einige Stangen gelben Phosphor teilweise mit Wasser bedeckt in einer verschlossenen Kochflasche längere Zeit stehen, so enthält die Luft über der Flüssigkeit Ozon, diese selbst aber Wasserstoffperoxyd.

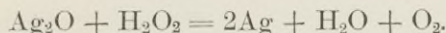
$\text{H}_2\text{O}_2$  löst sich in Wasser in allen Verhältnissen; die unter dem Rezipienten einer Luftpumpe möglichst konzentrierte Lösung stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,45 dar, sie ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$ ; die in den Handel kommende Lösung ist etwa 3%ig und hält sich namentlich in angesäuertem Zustande ziemlich lange.

Versuch 66. Wir benetzen Jodkaliumstärkepapiere mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd — das Reagenzpapier färbt sich langsam intensiv blau:  $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{KHO} + 2\text{J}$ .

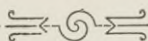
Eine Indigolösung wird bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  sofort entfärbt — die Wirkung ist derjenigen von freier Salpetersäure auf Indigolösung zu vergleichen.

Versuch 67. Wir fügen in einem Reagenzglas zu Silberoxyd (erhalten durch Fällen einer Höllesteinlösung mit Natronlauge, vergl. I. Teil, S. 31) Wasserstoffsuperoxyd — es tritt eine ziemlich stürmische Sauerstoffentwicklung ein, Silberoxyd wird zu dunklem Silber reduziert.

Dieser Versuch beweist, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch reduzierend wirken kann, wenn es mit Oxyden zusammentrifft, in denen der Sauerstoff nur locker gebunden ist, indem der aus dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  frei werdende Sauerstoff sich mit dem des Oxyds zu freiem Sauerstoff verbindet:



In allen Fällen erweist Wasserstoffsuperoxyd sich als ein kräftiges Oxydationsmittel, wirkt aber schwächer als Ozon; seine Bildungswärme ist  $(\text{H}_2\text{O}, \text{O}) = -23,07$  Cal. gegenüber derjenigen des Ozons  $(\text{O}_2, \text{O}) = -32,4$  Cal; es dient, wie Ozon, zum Bleichen, u. a. den Frauen als „kosmetisches“ Mittel zum Blondfärben der Haare, und findet auch in der Medizin sowie in der analytischen Chemie mannigfache Anwendung.



## Tabellarische Zusammenstellung

der bis jetzt erkannten Elemente mit ihren zurzeit geltenden „didaktischen“  
(auf H = 1 bezogenen) Atomgewichten.

Elemente	Zeichen	Atom- gewichte	Elemente	Zeichen	Atom- gewichte
<b>Aluminium</b> . . . . .	Al	26,9	<b>Nickel</b> . . . . .	Ni	58,3
<b>Antimon</b> . . . . .	Sb	119,3	<b>Niobium</b> . . . . .	Nb	93,3
<b>Argon</b> . . . . .	A	39,6	<b>Osmium</b> . . . . .	Os	189,6
<b>Arjen</b> . . . . .	As	74,4	<b>Palladium</b> . . . . .	Pd	105,7
<b>Baryum</b> . . . . .	Ba	136,4	<b>Phosphor</b> . . . . .	P	30,77
<b>Beryllium</b> . . . . .	Be	9,03	<b>Platin</b> . . . . .	Pt	193,3
<b>Blei</b> . . . . .	Pb	205,35	<b>Praseodym</b> . . . . .	Pr	139,4
<b>Bor</b> . . . . .	B	10,9	<b>Quecksilber</b> . . . . .	Hg	198,5
<b>Brom</b> . . . . .	Br	79,36	<b>Radium</b> . . . . .	Ra	223,3
<b>Cadmium</b> . . . . .	Cd	111,6	<b>Rhodium</b> . . . . .	Rh	102,2
<b>Cäsium</b> . . . . .	Cs	132	<b>Rubidium</b> . . . . .	Rb	84,75
<b>Calcium</b> . . . . .	Ca	39,8	<b>Ruthenium</b> . . . . .	Ru	100,9
<b>Cerium</b> . . . . .	Ce	139	<b>Samarium</b> . . . . .	Sa	148,9
<b>Chlor</b> . . . . .	Cl	35,18	<b>Sauerstoff</b> . . . . .	O	15,88
<b>Chrom</b> . . . . .	Cr	51,7	<b>Scandium</b> . . . . .	Sc	43,8
<b>Eisen</b> . . . . .	Fe	55,5	<b>Schwefel</b> . . . . .	S	31,83
<b>Erbium</b> . . . . .	Er	164,8	<b>Selen</b> . . . . .	Se	78,6
<b>Fluor</b> . . . . .	F	18,9	<b>Silber</b> . . . . .	Ag	107,12
<b>Gadolinium</b> . . . . .	Gd	155	<b>Silicium</b> . . . . .	Si	28,2
<b>Gallium</b> . . . . .	Ga	69,5	<b>Stickstoff</b> . . . . .	N	13,93
<b>Germanium</b> . . . . .	Ge	71,9	<b>Strontium</b> . . . . .	Sr	86,94
<b>Gold</b> . . . . .	Au	195,7	<b>Tantal</b> . . . . .	Ta	181,6
<b>Helium</b> . . . . .	He	4	<b>Tellur</b> . . . . .	Te	126,6
<b>Indium</b> . . . . .	In	113,1	<b>Terbium</b> . . . . .	Tb	158,8
<b>Iridium</b> . . . . .	Ir	191,5	<b>Thallium</b> . . . . .	Tl	202,6
<b>Jod</b> . . . . .	J	125,9	<b>Thorium</b> . . . . .	Th	230,8
<b>Kalium</b> . . . . .	K	38,86	<b>Thulium</b> . . . . .	Tu	170
<b>Kobalt</b> . . . . .	Co	58,56	<b>Titan</b> . . . . .	Ti	47,7
<b>Kohlenstoff</b> . . . . .	C	11,91	<b>Uran</b> . . . . .	U	236,7
<b>Krypton</b> . . . . .	Kr	81,2	<b>Vanadin</b> . . . . .	V	50,8
<b>Kupfer</b> . . . . .	Cu	63,1	<b>Wasserstoff</b> . . . . .	H	1,00
<b>Lanthan</b> . . . . .	La	137,9	<b>Wismut</b> . . . . .	Bi	206,9
<b>Lithium</b> . . . . .	Li	6,98	<b>Wolfram</b> . . . . .	W	182,6
<b>Magnesium</b> . . . . .	Mg	24,18	<b>Xenon</b> . . . . .	X	127
<b>Mangan</b> . . . . .	Mn	54,6	<b>Ytterbium</b> . . . . .	Yb	171,7
<b>Molybdän</b> . . . . .	Mo	95,3	<b>Yttrium</b> . . . . .	Y	88,3
<b>Natrium</b> . . . . .	Na	22,88	<b>Zink</b> . . . . .	Zn	64,9
<b>Neodym</b> . . . . .	Nd	142,5	<b>Zinn</b> . . . . .	Sn	118,1
<b>Neon</b> . . . . .	Ne	19,9	<b>Zirkonium</b> . . . . .	Zr	89,9