

Specieller Theil. Metalloide.

Wasserstoff H.

Atomgewicht 1. Moleculargewicht 2.

Wasserstoff (oder Hydrogenium) kommt in der Natur in freiem Zustande nur in ausserordentlich geringer Menge*), aber in Verbindung mit anderen Elementen in unendlichen Quantitäten vor. So vor Allem mit Sauerstoff, mit welchem vereint er das Wasser bildet, ferner als wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien und aller pflanzlichen und thierischen Stoffe.

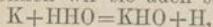
Eine Methode zur Darstellung des Wasserstoffs haben wir bereits in der Elektrolyse des Wassers kennen gelernt. Es giebt aber noch verschiedene andere Methoden, welche hier kurz erwähnt werden sollen. Einige Metalle, z. B. Kalium (K) oder Natrium (Na), besitzen eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie aus dem Wasser Wasserstoff zu verdrängen vermögen, um sich an seine Stelle zu lagern. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so beginnt es sofort mit grösster Lebhaftigkeit auf der Oberfläche des Wassers zu rotiren, indem es fortwährend kleine Gasblasen um sich herum erzeugt. Dabei entwickelt es eine so grosse Hitze, dass es selbst und der entstehende Wasserstoff nach sehr kurzer Frist sich entzünden und mit violettem Lichte brennen. (Die Farbe des Lichts rührt vom Kalium her.) Nach einiger Zeit ist das Kaliumkugelchen vollständig verschwunden. Die chemische Action, welche stattgefunden hat, lässt sich in der Gleichung ausdrücken:



Man hat ihn in vulkanischen Gasen, in manchen Meteorsteinen und zuweilen als Bestandtheil der Darmgase verschiedener Thiere aufgefunden.

Ein Mol. Kalium zersetzt zwei Mol. Wasser, indem es ein Mol. Wasserstoff frei macht und zwei Mol. Kaliumhydrat bildet.

Wenn unsere chemische Gleichung nur ausdrücken soll, nach welcher Richtung und in welchem Atomverhältniss die Körper auf einander wirken, so können wir sie auch schreiben



dürfen aber dabei nicht vergessen, dass weder ein Atom K, noch ein Atom H in freiem Zustande existiren, sondern nur mit einem anderen Atom zum Molecül vereint. Der Einfachheit wegen werden wir unsere Gleichungen später stets in letzterer Form schreiben.

Das Kaliumhydrat löst sich in dem grossen Ueberschuss des angewendeten Wassers auf.

Minder heftig als das Kalium wirkt das Natrium, aber in gleicher Richtung:

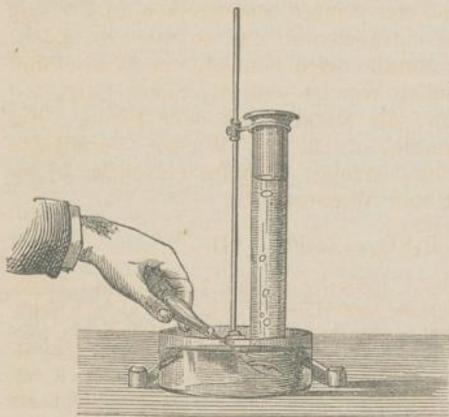
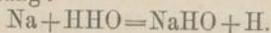


Fig. 21.

Ein Stückchen Natrium auf Wasser geworfen, schmilzt zwar auch, ballt sich zur Kugel zusammen und geräth in heftige Rotirung, bringt jedoch, wenn seine Bewegung auf dem Wasser nicht gehemmt wird, keine so starke Erhitzung hervor, dass es sich und den Wasserstoff entzündet. Wenn man daher das Natrium mit einem kleinen löffelförmig

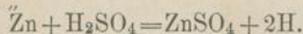
gebogenen Drahtnetz, an welchem sich eine Handhabe befindet, unter die Oberfläche des Wassers drückt und einen mit Wasser gefüllten Cylinder darüber stülpt, so steigt der Wasserstoff in dem Cylinder in die Höhe und sammelt sich dort an (Fig. 21).

Wie das Kalium und Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, so wirken einige andere Metalle in der Rothgluth

zersetzend auf das Wasser ein, indem sie mit dem Sauerstoff desselben sich verbinden und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Zu ihnen gehört namentlich das Eisen. Leitet man Wasserdampf durch eine hellrothglühende Röhre, welche mit eisernen Drahtnägeln gefüllt ist, so erhält man Wasserstoff in grossen Mengen, den man bequem auffangen kann. Das Eisen verwandelt sich dabei in eine eigenthümliche Verbindung Fe_3O_4 , Eisenoxyduloxyd genannt:



Die erwähnten Methoden aber, welche auf Zersetzung des Wassers beruhen, werden zur Darstellung grösserer Mengen Wasserstoffs nicht benutzt, dagegen eine, welche auf der Zersetzung von Säuren beruht. Alle Säuren enthalten ja Wasserstoff, und dieser Wasserstoff kann leicht durch Metalle ersetzt werden. Die meisten Metalle sind in Stande, den Wasserstoff der Säuren auszutreiben, in Freiheit zu setzen, seine Stelle einzunehmen, und so Salze zu bilden. Diese Eigenschaft der Metalle wird benutzt, um Wasserstoff darzustellen. Gewöhnlich wendet man als Säure Salzsäure oder Schwefelsäure an, als Metall Zink oder Eisen. Ein Stück Zink in verdünnte, d. h. mit Wasser vermischte Schwefelsäure geworfen, erzeugt lebhafte Gasentwicklung es entsteht Zinksulfat und Wasserstoff:



Der einfachste Apparat, dessen man sich bedient, besteht aus einer Flasche mit ziemlich weitem Halse, welche mit kleinen Zinkstücken beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wird. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht eine bis fast an den Boden reichende, oben in einen Trichter endende Röhre (Trichterröhre), durch die andere Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes, dicht unter dem Kork abgeschnittenes Rohr. Man giesst durch die Trichterröhre so lange kalte verdünnte Schwefelsäure ein, bis diese die untere Oeffnung der Trichterröhre verschliesst. Der sich sofort entwickelnde Wasserstoff entweicht durch die zweite Röhre und kann von dort beliebig weiter geleitet werden.

Der Wasserstoff entsteht auch bei der Zersetzung organischer Verbindungen in sehr hoher Temperatur, also auch bei der Darstellung des Leuchtgases, und ist ein dem Volumen nach sehr wesentlicher Bestandtheil desselben.

Der Wasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas. Ein Liter wiegt bei 0°C . und 760 M. Druck 0.0896 Gr.

Er ist der leichteste Körper, den wir kennen, 14.44 mal leichter als Luft. Daher steigt er in der Luft sehr schnell in die Höhe. Wenn ein mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder offen hingestellt wird, mit der Mündung nach oben, so ist in wenigen Secunden keine Spur Wasserstoff im Cylinder mehr enthalten. Dagegen hält sich der Wasserstoff in einem umgekehrt aufgestellten Cylinder (Mündung nach unten) längere Zeit. Er kann auch aus einem Gefäss in ein anderes gegossen werden, aber entgegengesetzt wie eine Flüssigkeit gegossen wird, nämlich nach aufwärts. Wegen seiner Leichtigkeit benutzte man ihn früher zur Füllung der Luftballons.

Der Wasserstoff kann die Verbrennung und den Lebensprocess nicht unterhalten. Eine Kerze, in Wasserstoff getaucht, erlischt. Ebenso stirbt jedes Thier, das in Wasserstoffgas gebracht wird. Dagegen ist er selbst brennbar und leicht entzündlich, und brennt mit kaum leuchtender, bläulicher Flamme. Das Product seiner Verbrennung ist Wasser, welches als feiner Thau sich auf einen in die Flamme gehaltenen kalten Körper absetzt. (Es ist daher nur der in der Luft vorhandene Sauerstoff, welcher die Brennbarkeit des Wasserstoffs bewirkt.) Senkt man über eine kleine Wasserstoffflamme eine an beiden Seiten offene weite Glasröhre, so entsteht durch die Vibration der Luft in der Röhre ein Ton (chemische Harmonika). Der Wasserstoff entzündet sich nicht nur an brennenden Körpern, sondern auch bei Berührung mit porösem Platin, sog. Platinschwamm, und man hat vor Benutzung der Streichhölzchen diese Eigenschaft zur Herstellung eines Feuerzeugs verwendet (Döbereiner'sche Zündmaschine).

Ein Gemisch von Wasserstoff und Luft angezündet, verbrennt unter heftiger Explosion, welche noch heftiger ist, wenn statt mit Luft der Wasserstoff mit Sauerstoff gemengt wird (und zwar mit seinem halben Volum, also in dem Verhältniss, wie beide Elemente Wasser bilden). Dieses Gemenge heisst Knallgas. Die Wasserstoffflamme besitzt, wenn sie auch kaum leuchtend ist, eine ausserordentlich hohe Temperatur, die noch gesteigert werden kann, wenn man in die Flamme Sauerstoff treten lässt. Eine solche mit Sauerstoff gespeiste Wasserstoffflamme heisst Knallgasflamme. In ihr schmilzt mit Leichtigkeit das sonst in keiner Weise schmelzbare Platin. Richtet man die Knallgasflamme auf die Spitze eines Kegels von gebranntem Kalk, so wird der Kegel weissglühend und leuchtet

mit sehr intensivem Licht. Man benutzt dieses Licht zum Leuchten auf weite Entfernungen hin, auf Leuchthürmen etc. Es heisst Drummond's Kalklicht.

Der Wasserstoff ist, wenn er auch das Leben der Thiere nicht zu unterhalten vermag, doch nicht giftig. Mit der nöthigen Menge Sauerstoff vermischt, kann er ohne Nachtheil eingeathmet werden. In Wasser ist er in geringer Menge löslich: 1000 Volume Wasser lösen, absorbiren, bei gew. Temp. 19 Vol. H. Aber auch von manchen Metallen wird er absorbirt, namentlich vom Palladium.

Wird als negative Electrode eines Wasserzersetzung-Apparates ein Palladiumblech benutzt, so entwickelt sich beim Schliessen des galvanischen Stromes kein Wasserstoff, sondern es wird dieser vollständig vom Palladium absorbirt. So kann Palladium mehr als sein 900faches Volum an H aufnehmen, ohne sein metallisches Aussehen und seine metallischen Eigenschaften (Leitungsvermögen für Wärme und Electricität, Zähigkeit etc.) zu verlieren, während es sich dabei sehr stark ausdehnt. Aus dieser eigenthümlichen Verdichtung des Wasserstoffs, in welcher derselbe in festem Zustande sich befinden muss, hat man sein spec. Gew. zu 0.62 (Wasser=1) berechnet. Beim Erhitzen des Palladium-Wasserstoffs entweicht der Wasserstoff wieder gasförmig.

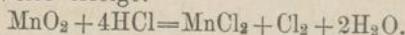
Das Atomgewicht des Wasserstoffs wird jetzt allgemein als Einheit angenommen, sein Moleculargewicht ist dann =2. Durch einen Druck von 650 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung auf -140° kann er zu einer stahlblauen Flüssigkeit condensirt werden, die bei Aufhebung des Drucks durch die schnelle Verdampfung eine so grosse Temperaturerniedrigung erzeugt, dass ein Theil erstarrt. Wegen der Kleinheit seiner Molecüle diffundirt er leichter als alle anderen Gase durch poröse Körper, wie thierische Membranen, Gipsplatten etc. hindurch. Er ist 1766 von Cavendish als eigenthümliches Gas, (brennbare Luft) erkannt worden.

Chlor Cl.

Atomgewicht 35.5. Moleculargewicht 71.

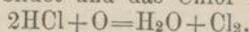
Das Chlor kommt in freiem Zustande in der Natur nicht vor, dagegen ist es sehr verbreitet in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Natrium, als Kochsalz.

Zur Darstellung des Chlors erwärmt man das in der Natur vorkommende Mineral Braunstein, Mangansuper-oxid, MnO_2 , mit Salzsäure, oder eine Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. In beiden Fällen wirkt Salzsäure auf den Braunstein, indem Manganchlorür $MnCl_2$ und freies Chlor Cl_2 entstehen, so dass die Zersetzung in folgender Weise erfolgt:



Das Chlor kann nur über warmem Wasser aufgefangen werden, nicht über Quecksilber, weil es sich mit demselben verbindet.

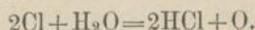
Das Chlor entsteht auch, wenn Salzsäuregas mit Luft gemengt, durch eine auf etwa 300° erhitzte Röhre geleitet wird, in welcher sich Kupfersulfat befindet. In der Luft ist Sauerstoff vorhanden, welcher mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet und das Chlor in Freiheit setzt:



Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas ($\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ heisst gelbgrün), von heftigem, erstickendem Geruch. Selbst in verdünntem Zustande eingeathmet, reizt es zu heftigem Husten. Es unterhält nicht die Verbrennung und ist selbst nicht brennbar. Da es 35.5 mal so schwer als Wasserstoff ist, ist es 2.45 mal so schwer als Luft, kann daher wie eine Flüssigkeit aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden. Wegen seiner specifischen Schwere kann man auch Gefässe mit ihm auf die Weise füllen, dass man das Zuleitungsrohr bis auf den Boden des Gefässes gehen lässt. Das zuerst hervorströmende Chlor fliesst über den Boden hin und verdrängt die Luft. Bei weiterem Zutritt des Chlors füllt es allmählig das ganze Gefäss, indem es die Luft vollständig austreibt.

Bei $-40^\circ C$ oder durch einen Druck von 10 Atmosphären bei 15° verdichtet sich das Chlor zu einer grün-gelben Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und nicht damit mischbar ist. Wasser von 10° absorbiert sein $2\frac{3}{4}$ faches Volum Chlorgas und färbt sich dadurch grünlich. Diese Lösung von Chlor, die man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von gewöhnlicher Temperatur erhält, heisst Chlorwasser, *Aqua chlori*, hat dieselbe Wirkung wie Chlorgas, muss aber im Dunkeln aufbewahrt werden, weil sie im zerstreuten Tageslicht langsam, im direkten Sonnenlicht sehr

rasch sich zersetzt. Es bildet sich unter Freiwerden von Sauerstoff Salzsäure:



Leitet man Chlor in Wasser von etwa 0° , so wird es sehr reichlich absorbirt und allmählig scheiden sich schwach grün gefärbte Krystalle aus, welche auf ein Mol. Cl 10 Mol. H_2O besitzen, also $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt sind und Chlorhydrat heissen. Sie zersetzen sich bei etwa 30° in ihre Bestandtheile Chlor und Wasser. Werden sie in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre über 30° erwärmt, so condensirt sich das frei werdende Chlor unter seinem eigenen Druck zur Flüssigkeit, die unter dem Wasser liegt.

Das Chlor besitzt ein grosses Vereinigungsstreben zu fast allen Elementen und verbindet sich leicht mit denselben. Nur mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff kann es auf directem Wege bei keiner Temperatur verbunden werden. Namentlich gross ist seine Verwandtschaft zu Wasserstoff. Mit diesem Gase gemischt bleibt es zwar im Dunkeln unverändert, aber im zerstreuten Tageslicht verbindet es sich schnell mit ihm. Im directen Sonnenlicht oder im künstlichen Lichte, welches an chemisch wirksamen Strahlen (blau, violett und ultraviolett) sehr reich ist, geschieht diese Verbindung unter heftiger Explosion. Ein Gemenge von Chlor- und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen wird daher Chlorknallgas genannt. Phosphor, gepulvertes Arsen und Antimon entzünden sich und brennen, wenn sie in Chlorgas geworfen werden, mit hellem Glanz. Die Producte, welche dabei entstehen, sind natürlich Phosphorchlorid, Arsenchlorid, oder Antimonchlorid. Auch auf organische Stoffe wirkt das Chlor heftig ein. Da ist es vor Allem der in den Verbindungen enthaltene Wasserstoff, dessen sich das Chlor bemächtigt, um Chlorwasserstoffsäure zu erzeugen. Wenn man z. B. einen mit Terpentinöl, einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, getränkten Docht in einen mit Chlor gefüllten Cylinder wirft, so entsteht augenblicklich eine russende Flamme, und während die Wände des Cylinders sich mit Russ, d. i. Kohle, bekleiden, entsteht das uns bekannte, an der Luft rauchende, Salzsäuregas.

Das Chlor zersetzt, wie wir oben gesehen haben, das Wasser, indem es den Sauerstoff freimacht. Sind zu gleicher Zeit Körper vorhanden, welche geneigt sind, Sauerstoff aufzunehmen, welche leicht oxydirbar sind, so verbindet der frei werdende Sauerstoff sich mit diesen Stoffen, um neue Verbindungen zu erzeugen. Auf diese Weise wirkt das Chlor zerstörend auf Miasmen und Ansteckungsstoffe, indem es diesen Sauerstoff zuführt und dadurch zerstört, das Chlor ist daher ein sehr geschätztes Desinfectionsmittel.

Der gewöhnliche, in der Luft vorhandene Sauerstoff zerstört die Miasmen nicht, aber der durch das Chlor aus dem Wasser erzeugte. Denn alle Stoffe sind fähiger, Verbindungen einzugehen im Entstehungsmoment, *in statu nascendi*, als im Ruhezustande. Diese Thatsache hat für uns nichts Auffallendes. Im Zustande der Ruhe sind die Atome zu Molecülen vereint, und es bedarf zuerst der Zerreiſung der Molecülen, um die Atome an andere Stoffe treten zu lassen. Im Entstehungsmoment dagegen sind ja die Atome noch unverbunden, sie suchen nach Atomen oder Atomgruppen, um sich zu Molecülen zu vereinen, sind daher zur Einwirkung auf fremde Stoffe weit geeigneter. Wir sehen den durch das Chlor erzeugten Sauerstoff energischer wirken als den in der Luft enthaltenen, wir werden aber noch bei vielen anderen Elementen, namentlich dem Wasserstoff, diese erhöhte Reaktionsfähigkeit *in statu nascendi* beobachten und noch oft auf diesen Punkt zurückzukommen Gelegenheit haben.

Ebenso wie die Miasmen zerstört das Chlor die Pflanzenfarbstoffe, es bleicht die mit solchen Farbstoffen gefärbten Zeuge und wird daher als Bleichmittel in den Gewerben benutzt. Auf den thierischen Organismus wirkt es giftig. In geringer Menge eingeathmet, verursacht es Husten, in grösserer Menge Blutspeien. Es ist 1774 von Scheele entdeckt worden.

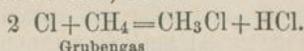
Chlorwasserstoffsäure HCl.

Moleculargew. 36.5; Volumgew. 18.25.

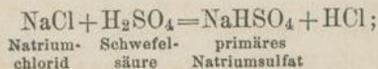
Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, *acidum hydrochloratum* oder *acidum muriaticum*, ist die einzige Verbindung zwischen Chlor und Wasserstoff und enthält auf 1 Gew. H 35.5 Gew. Cl.

Sie kommt in geringer Menge in den vulkanischen Gasen, ferner im Magensaft der Menschen und Säugethiere

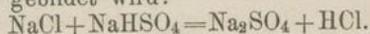
vor. Sie entsteht direct aus Chlor und Wasserstoff. Beide vereinigen sich im zerstreuten Tageslicht langsam, schnell und unter heftiger Explosion im directen Sonnenlicht, ferner bei Beleuchtung mit an chemisch wirksamen Strahlen reichem künstlichen Lichte, z. B. dem Lichte brennenden Magnesiums oder Schwefelkohlenstoffs. Die Salzsäure entsteht ferner durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser und auf sehr viele wasserstoffhaltige organische Stoffe. In diesen verdrängt das Chlor (Atom für Atom) den Wasserstoff und zur einen Hälfte lagert es sich an dessen Stelle, zur anderen Hälfte verbindet es sich mit ihm, z. B.



Keine der besprochenen Entstehungsarten der Salzsäure ist jedoch eine eigentliche Darstellungsmethode derselben, weil das Chlor selbst erst mit Hülfe der Salzsäure gewonnen wird. Die Salzsäure wird dargestellt durch Uebergiessen von Kochsalz mit Schwefelsäure. Das Kochsalz oder Natriumchlorid wird durch Schwefelsäure in Natriumsulfat und Salzsäure zersetzt. In der Kälte entsteht das primäre Natriumsulfat:



in der Hitze dagegen wirkt noch ein Mol. NaCl auf das primäre Natriumsulfat, indem neben Salzsäure das secundäre Natriumsulfat gebildet wird:



Die Salzsäure entweicht gasförmig und kann in diesem Zustande aufgefangen und verwendet, oder in Wasser geleitet werden, in welchem sie ausserordentlich leicht löslich ist. Sie wird auf diese Weise als Nebenproduct in der Soda-industrie in grossen Mengen gewonnen.

Die Salzsäure ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an der Luft starke Nebel bildet. Die Nebelbildung rührt daher, dass die gasförmige Salzsäure ein ausserordentlich grosses Bestreben zeigt, sich mit Wasser zu vereinen und eine schwer flüchtige Auflösung in demselben zu erzeugen. Sobald daher das Salzsäuregas mit Luft in Berührung kommt, zieht es die in der Luft stets enthaltene

Feuchtigkeit an und bildet kleine, sichtbare Bläschen, Nebel. Das Salzsäuregas kann durch einen Druck von 40 Atmosphären bei 10° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden.

Die Chlorwasserstoffsäure ist in Wasser sehr löslich, bei 0° absorbiert Wasser sein 500faches, bei 10° sein 450faches Volumen an Gas, und bildet damit eine farblose, stark saure Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.2 (Wasser=1), welche im Handel Salzsäure heisst, an der Luft raucht und etwa 40% HCl enthält. Erwärmt man diese concentrirte Salzsäure, so entweicht zuerst Salzsäuregas, bis die Temperatur auf etwa 110° gestiegen ist, wobei eine Salzsäure vom spec. Gew. 1.1, welche 20% Salzsäuregas enthält, constant überdestillirt. Ebenso entweicht beim Erwärmen einer sehr verdünnten Salzsäure zuerst Wasser mit nur Spuren von HCl, bis gleichfalls bei 110° die so concentrirter gewordene Säure, von demselben spec. Gew. 1.1 überdestillirt. Die Temperatur und die Concentration ändern sich aber mit dem Druck, unter welchem die Destillation bewerkstelligt wird.

Die im Handel vorkommende sog. rohe Salzsäure ist nicht rein und fast stets durch etwas aufgelöstes Eisenchlorid gelblich gefärbt. Zu den meisten chemischen, namentlich aber zu medicinischen Zwecken darf dieselbe nicht verwendet werden.

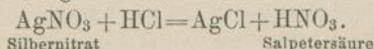
Die in der Medicin verwendete Salzsäure hat das spec. Gew. 1.124 und enthält 25 % Salzsäuregas. Sie raucht schwach an der Luft. Zugleich wird eine sog. verdünnte Salzsäure (*acidum hydrochloratum dilutum*) angewendet, welche die eben erwähnte concentrirte Säure mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, darstellt, das spec. Gew. 1.06 besitzt und an der Luft nicht mehr raucht.

Die Salzsäure findet in der Medicin (innerlich bei typhoïden Fiebern, äusserlich bei manchen Hautleiden, Diphteritis etc.), und in den Gewerben (zur Darstellung des Chlors, in der Färberei zur Darstellung von Beizen, dann als Löthwasser, zur Auflösung von Metallen etc.) vielfache Anwendung.

Das Salzsäuregas kann wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht über Wasser aufgefangen werden, sondern nur über Quecksilber, welches es nicht angreift.

Die wässrige Salzsäure löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chloriden auf, z. B. Zink und Eisen, auf andere Metalle, wie Quecksilber, Silber, Gold, Kupfer wirkt sie nicht ein. Mit sogenannten Superoxyden (Mangansuperoxyd) erzeugt sie neben den Chloriden freies

Chlor. Mit löslichen Metallverbindungen (z. B. Silbersalzen), deren Chloride unlöslich sind, erzeugt sie eine Fällung, welche die Chlorverbindung des betreffenden Metalles ist:



In seinen Metallverbindungen wird das Chlor namentlich durch diese Silberverbindung erkannt.

Brom Br.

Atomgewicht 80. Moleculargewicht 160.

In freiem Zustande kommt das Brom in der Natur nicht vor, auch in Verbindungen (vorzüglich mit Natrium und Kalium, selten mit Silber) ist es nur ein sehr untergeordneter Begleiter des Chlors, so im Meerwasser, in vielen Soolquellen und manchen Salzablagerungen (Stassfurt).

Man bereitet das Brom entweder wie das Chlor durch Destillation der bromhaltigen Verbindungen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlor in die Lösung dieser Verbindungen. Man hat für gute Abkühlung Sorge zu tragen, weil das Brom äusserst flüchtig ist und seine Dämpfe stark helästigen.

Es ist eine dunkelrothe, fast schwarze, erstickend riechende, schwere Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.97, welche bei -24.5° fest wird und bei 63° siedet. Es verdampft bei gewöhnlicher Temperatur schon sehr bedeutend. Sein Dampf ist braunroth und wirkt auf die Athmungsorgane wie Chlor. Das flüssige Brom zerstört schnell die Zellgewebe, und ein Tropfen auf die Haut gebracht erzeugt eine schmerzhaft Brandblase. Es ist in ungefähr 30 Theilen Wasser zu einer rothen Flüssigkeit löslich, welche Bromwasser genannt wird. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Mit Wasser von etwa 0° erzeugt es wie das Chlor eine Verbindung $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, Bromhydrat. In chemischer Beziehung gleicht es dem Chlor vollkommen, nur dass seine Verwandtschaft zu den anderen Elementen geringer ist als die des Chlors. So zersetzt es ebenso wie das Chlor das Wasser, jedoch sehr langsam und nur zum Theil, und wird durch Chlor aus allen seinen Metallverbindungen in Freiheit

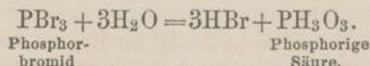
gesetzt. In gleicher Weise wirkt es desinficirend und bleichend. Es ist von Balard 1826 entdeckt und wegen seines Geruches (*βρωμιος* Gestank) so genannt worden.

Es vereinigt sich mit Wasserstoff direct bei höherer Temperatur zu einer Verbindung, welche auf 80 Gew. Br 1 Gew. H enthält.

Bromwasserstoffsäure HBr.

Moleculargewicht 81; Volumgewicht 40.5.

Die Bromwasserstoffsäure kann nicht analog der Salzsäure durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Natriumbromid in reinem Zustande dargestellt werden, weil sie dabei unter Bildung von freiem Brom und schwefliger Säure sich theilweise zersetzt. Ihre gewöhnliche Darstellung beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Phosphorbromids durch Wasser, wobei neben der Bromwasserstoffsäure phosphorige Säure entsteht:



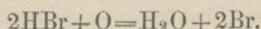
Wir werden das Wesen der Zersetzung bei der Beschreibung der Phosphorverbindungen kennen lernen. Man stellt jedoch das Phosphorbromid nicht vorher dar, sondern lässt es bei der Reaction entstehen und sich sofort ersetzen. Das PBr_3 bildet sich nämlich durch Zusammenbringen von Brom und Phosphor. Man lässt daher allmählig Brom (10 Th.) zu sog. amorphem Phosphor (1 Th.), der sich unter Wasser (2 Th.) befindet, zutröpfeln.

Die gasförmig entweichende Bromwasserstoffsäure fängt man über Quecksilber auf, oder leitet sie in leere trockene Gefäße durch bis auf den Boden reichende Röhren.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist in jeder Beziehung dem Salzsäuregas ähnlich; farblos, an der Luft starke Nebel erzeugend, von stechendem Geruch, durch starken Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar, in Wasser sehr leicht löslich.

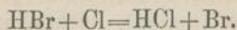
Die wässerige Bromwasserstoffsäure wird wie die gasförmige dargestellt, nur dass mehr Wasser genommen und nach beendeter Einwirkung die Säure, welche bei 125 bis 127° siedet, abdestillirt wird. Diese hat das specifische Gewicht 1.5, enthält 48 Proc. Brom, absorbirt in der Kälte noch viel Bromwasserstoffgas und ist der wässerigen Salzsäure sehr ähnlich. Doch färbt sich die concentrirte, wässerige Bromwasserstoffsäure an der Luft roth, d. h. es wird

durch den Sauerstoff der Luft ein Theil der Bromwasserstoffsäure in freies Brom und Wasser zerlegt, was bei der concentrirten Salzsäure nicht der Fall ist:

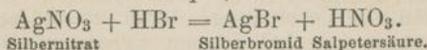


Wir sehen also, dass die Verwandtschaft des Broms zum Wasserstoff geringer ist, als die des Chlors, immerhin aber noch fast ebenso stark als die des Sauerstoffs. Während im Bromwasser das Brom zum Theil das Wasser zerlegt, um Bromwasserstoffsäure und freien Sauerstoff zu bilden, zerlegt auf der anderen Seite der Sauerstoff die concentrirte Bromwasserstoffsäure, um Wasser und freies Brom zu liefern. Diese beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen finden ihre Erklärung darin, dass bei der ziemlich gleich grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs und des Broms zum Wasserstoff ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen derselben hergestellt wird, wo also nur HBr und freier O ist, bildet sich zum Theil H_2O und Br, wo nur H_2O und freies Br ist, bildet sich zum Theil HBr und O.

Das Chlor macht aus der Bromwasserstoffsäure alles Brom frei:



Mit Silbernitratlösung setzt sich die Bromwasserstoffsäure ebenso wie die Salzsäure um und erzeugt einen in Wasser vollkommen unlöslichen Körper, das Silberbromid:



Silbernitrat

Silberbromid Salpetersäure.

Das Brom verbindet sich auch mit dem Chlor zu einer rothgelben, flüchtigen, Chlorbrom genannten Flüssigkeit.

In seinen Verbindungen wird das Brom erkannt: 1) dadurch, dass es durch Chlor in Freiheit gesetzt wird und das freie Brom an seinen so sehr charakteristischen Eigenschaften (Farbe, Geruch etc.) leicht kenntlich ist, 2) dadurch, dass Silbernitratlösung eine gelblich weisse Fällung von Silberbromid erzeugt, deren Unterscheidung von dem Silberchlorid wir bei den Verbindungen des Silbers kennen lernen werden.

Jod J.

Atomgewicht 127. Moleculargewicht 254.

Das Jod kommt in freiem Zustande nicht vor, in seinen Verbindungen, namentlich mit Natrium, ist es ein sehr untergeordneter Begleiter des Chlors und findet sich daher im

Meerwasser, in manchen Salzquellen, namentlich in manchen Seepflanzen und Seethieren. Es wird hauptsächlich aus der Asche der Seepflanzen, welche Kelp (in Schottland) oder Varec (Nordwestküste Frankreichs) genannt wird, dargestellt. Die Seepflanzen (Fucusarten) concentriren nämlich in sich die im Meerwasser enthaltenen Jodverbindungen. Sie werden zur Zeit der Ebbe gesammelt, in Gruben verbrannt, und die Asche mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird darauf concentrirt und mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, wobei das Jod übergeht.

Das Jod bildet schwarzgraue, metallglänzende, weiche Blättchen, welche das spec. Gewicht 4.96 besitzen, bei 112° schmelzen und bei 200° destilliren. Sein Geruch ist dem des Chlors ähnlich, aber schwächer, nicht so erstickend. Sein Dampf ist intensiv veilchenblau. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf der Haut bringt es braune, schnell verschwindende Flecke hervor. Es ist sehr wenig in Wasser (in 7000 Theilen), leichter in Alkohol (die Jodtinctur, *Tinctura Jodi*), sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Mit einer Auflösung von Stärkekleister bildet es eine tiefblaue, durch Erwärmen sich zersetzende Verbindung, durch welche selbst die geringsten Spuren von Jod erkannt werden können.

Das Jod ist ein geschätztes, stark wirkendes Arzneimittel. In grösseren Dosen wirkt es giftig.

Aus seinen Metallverbindungen wird es sowohl durch Brom wie durch Chlor in Freiheit gesetzt, in seiner chemischen Wirkung ist es diesen beiden ähnlich, aber weniger energisch. Es vermag nicht das Wasser zu zersetzen.

Anwendung findet das Jod ausser in der Medicin (gegen Hautausschläge, Syphilis etc.) auch in den Gewerben (zur Darstellung mancher Farbstoffe).

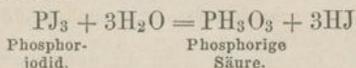
Es ist 1811 von Courtois entdeckt und wegen seines veilchenblauen Dampfes (*ἰώδης*, veilchenblau) so benannt worden.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht direct, es ist jedoch eine Verbindung beider Elemente bekannt, welche auf 127 Gew. Jod 1 Gew. Wasserstoff enthält.

Jodwasserstoffsäure HJ.

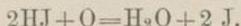
Moleculargewicht 128; Volumengewicht 64.

Die Jodwasserstoffsäure wird analog der Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung des Phosphorjodids mittelst Wasser dargestellt:

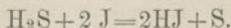


Man setzt allmählig Jod zu etwas erwärmtem und unter ein wenig Wasser befindlichen amorphen Phosphor.

Das Jodwasserstoffgas ist ganz ähnlich den Wasserstoffverbindungen des Chlors und Broms, wie diese farblos, stechend riechend, an der Luft stark rauchend und leicht zur Flüssigkeit condensirbar (bei 0° durch den Druck von 4 Atmosphären). Aber es zersetzt sich schnell an der Luft durch den Sauerstoff derselben in freies Jod und Wasser:

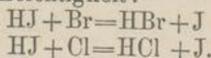


Es ist in Wasser noch leichter löslich als Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Man hat aber nicht nöthig, eine wässrige Lösung durch Einleiten des Gases in Wasser sich herzustellen. Wenn nämlich das Jod auch nicht im Stande ist, das Wasser zu zersetzen, so vermag es doch den dem Wasser analog zusammengesetzten Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart von Wasser) zu zerlegen, den Schwefel in Freiheit zu setzen und sich mit dem Wasserstoff zu verbinden:



Man vertheilt daher, um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, Jod in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff hinein, bis alles Jod verschwunden ist und destillirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Bei 127° destillirt dann eine Säure, welche das spec. Gew. 1.67 besitzt und 57 Proc. HJ enthält. Diese nimmt bei niederer Temperatur noch viel Gas auf und erhöht ihr specifisches Gewicht dadurch bis auf 2.0. Eine so concentrirte Säure raucht stark an der Luft. Auch die wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt sich an der Luft unter Ausscheidung von Jod, welches Anfangs gelöst bleibt und die Flüssigkeit braun färbt, allmählig aber in Krystallen

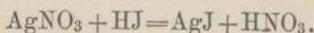
sich absetzt. Sowohl Brom als Chlor zersetzen die Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit:



Ebenso wird die Jodwasserstoffsäure von allen Verbindungen des Sauerstoffs, welche leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben vermögen, unter Jodabscheidung zersetzt, so z. B. von rauchender Salpetersäure. Auch beim Erhitzen auf 180° zersetzt sie sich in Jod und Wasserstoff.

Von Silber und Quecksilber wird die Jodwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Silberjodid oder Quecksilberjodid und freier Wasserstoff bilden.

Mit Silbernitratlösung erzeugt die Jodwasserstoffsäure eine in Wasser vollständig unlösliche hellgelbe Verbindung, das Silberjodid:



Das Jod verbindet sich auch mit dem Chlor und dem Brom. Mit Chlor bildet es zwei Verbindungen: 1) Einfach Chlorjod JCl , welches beim Leiten von Cl über geschmolzenes J entsteht und eine hyacinthrothe, krystallisirte und bei 25° schmelzende Masse darstellt.

2) Dreifach Chlorjod JCl_3 , welches durch Vereinigung von überschüssigem Chlor mit Jod entsteht und eine gelbe krystallisirte leicht in Chlor und das Monochlorid sich zersetzende Masse bildet. Diese Verbindung zeigt, dass das Jod auch dreiwertig sein kann.

In seinen Verbindungen wird das Jod sehr leicht erkannt. Durch Chlor (oder durch sog. rauchende Salpetersäure) in Freiheit gesetzt, liefert selbst die geringste Spur mit Stärkekleister die so ausserordentlich charakteristische blaue Jodstärke. Ferner bringen diese Verbindungen, wenn sie in Wasser löslich sind, mit Silbernitratlösung eine gelbliche Fällung von Silberjodid hervor, deren Unterscheidung von Silberchlorid und Silberbromid wir bei den Verbindungen des Silbers kennen lernen werden.

Fluor F.

Atomgewicht 19. Moleculargewicht unbekannt.

Das Fluor kommt nicht in freiem Zustande vor. In Verbindungen dagegen ist es sehr verbreitet, vorzüglich mit Calcium als Flussspath, ferner mit Natrium und Aluminium als Kryolith, ausserdem in manchen anderen Mineralien. Endlich ist es in sehr geringer Menge (an Calcium ge-

bunden) in den Knochen und der Emaille der Zähne enthalten.

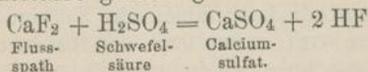
In reinem Zustande hat seine Darstellung bis jetzt noch nicht gelingen wollen, da es alle Gefässe zerstört.

Es ist, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, ein Gas, welches das grösste Vereinigungsstreben unter allen Elementen besitzt. Es verbindet sich direct mit Wasserstoff und mit allen Metallen und zersetzt mit grosser Leichtigkeit das Wasser. Es ist in seinen Verbindungen dem Chlor ähnlich.

Fluorwasserstoffsäure HF.

Moleculargewicht 20; Volumgewicht 10.

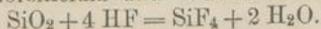
Die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure kommt in freiem Zustande nicht vor. Ihre Darstellung ist ganz analog der der Salzsäure. Man erwärmt gepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure in Gefässen von Blei oder Platin, wobei die Flusssäure gasförmig entweicht:



Die Flusssäure ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes Gas, welches bei -20° sich zur Flüssigkeit verdichtet, dann aber erst bei $+19^\circ$ siedet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr giftig, stark ätzend und bringt auf der Haut schmerzhaftes, schwer heilende Wunden hervor. Die stark concentrirte wässerige Säure raucht an der Luft, beim Erwärmen geht zuerst Gas fort, während der Siedepunkt der Flüssigkeit allmählig bis 120° steigt, wobei eine Säure vom spec. Gew. 1.15 mit 35 Proc. HF überdestillirt.

Die Flusssäure ist sehr beständig und wird durch den Sauerstoff der Luft durchaus nicht verändert. Sie löst wie die Salzsäure viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung zu Fluoriden auf.

Charakteristisch ist die Eigenschaft der Flusssäure, dass das Kieselsäureanhydrid SiO_2 und alle kieselsauren Verbindungen (Silicate) durch sie zersetzt werden, indem sich gasförmiges Fluorsilicium und Wasser bilden:



Deshalb wird Glas (ein Silicat) von unserer Säure angegriffen, geätzt. Die gasförmige Säure wird zum Mattätzen, die wässerige zum Glanzätzen des Glases benutzt.

Die wässerige Flusssäure darf begreiflicher Weise nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden, man benutzt dazu Gefässe aus Platin oder Kautschuk. Ebenso muss die Anwendung von Glas bei der Darstellung der Flusssäure vermieden werden.

In seinen Verbindungen wird das Fluor hauptsächlich an der der Flusssäure einzig und allein zukommenden Eigenschaft das Glas zu ätzen erkannt. Man versetzt die auf Fluor zu untersuchende Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure (natürlich in einem Platin- oder Bleigefäss) und bedeckt dasselbe mit einer Glasplatte. Wird diese nach einiger Zeit, bei sehr mässigem Erwärmen des Gefässes, matt, so liegt eine Fluorbindung vor.

Mit dem Fluor schliesst eine eng zusammenhängende Gruppe, deren Glieder nach vielen Richtungen einander ähnlich sind, ab. Wir sehen vier einwerthige Elemente, welche alle mit Wasserstoff gasförmige, stechend riechende, in Wasser leicht lösliche und an der Luft rauchende Verbindungen bilden. Aber wir sehen auch, wenn wir das Fluor an die Spitze stellen, vier mit grossem Vereinigungsstreben begabte Elemente, die deshalb in freiem Zustande in der Natur nicht existiren können. Ihre Attractionskraft zum Wasserstoff und zu den Metallen ist beim Fluor am grössten, beim Jod am schwächsten, während Fluor mit grosser Heftigkeit sich mit Wasserstoff direct verbindet und leicht das Wasser zersetzt, welche Eigenschaften das Chlor noch mit ihm theilt, wenn auch bei diesem die Zersetzung des Wassers nicht mit derselben Heftigkeit geschieht, vereinigen sich Brom und Wasserstoff zwar noch direct, aber erst in der Rothgluth, und zersetzt das Brom zwar noch ein wenig das Wasser, allein es wird auch in entgegengesetzter Reaction Bromwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft theilweise zersetzt. Jod endlich vereinigt sich nicht direct mit Wasserstoff, zersetzt auch nicht mehr das Wasser, und seine Wasserstoffverbindung wird durch den Sauerstoff der Luft allmählig vollständig zersetzt. Jodide werden durch Brom und Chlor, Bromide durch Chlor zerlegt. Wir werden später sehen, dass die Verwandtschaft unserer vier Elemente zum Sauerstoff in umgekehrter Weise zum Jod hin wächst, dass das Fluor keine Verbindung mit

demselben eingeht, das Chlor, welches verschiedene Sauerstoffverbindungen bildet, durch Brom und durch Jod, das Brom wieder durch Jod aus ihnen deplacirt wird.

Der Aggregatzustand der vier Elemente bei gewöhnlicher Temperatur ist für Fluor und Chlor der gasförmige, für Brom der flüssige, für Jod der feste.

Man nennt diese vier Elemente, weil ihre Metallverbindungen Salze sind, Halogene (von ἄλς Salz und γεννάω ich erzeuge), auch Salzbilder.

Sauerstoff O.

Atomgewicht = 16. Moleculargewicht 32.

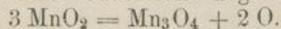
Der Sauerstoff ist das erste Glied der Gruppe der zweiwerthigen Metalloide, welche gleichfalls aus vier in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehenden Elementen gebildet wird.

Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente. In freiem Zustande, gemengt mit Stickstoff, bildet er unsere Atmosphäre, von welcher er fast 21 Proc. beträgt; mit anderen Elementen verbunden ist er in fast allen Körpern, welche wir kennen, enthalten. Er ist dem Gewichte nach der Hauptbestandtheil des Wassers, von welchem er $\frac{8}{9}$ beträgt, ferner ein wesentlicher Bestandtheil der verschiedensten Stoffe des Thier- und Pflanzenkörpers.

Ausser durch Electrolyse des Wassers kann der Sauerstoff, und zwar auf leichtere Weise, erhalten werden:

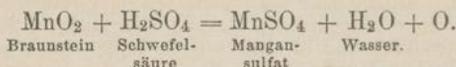
1) Durch Erhitzen seiner Verbindung mit Quecksilber, des Quecksilberoxyds, HgO , welches dabei geradeauf in seine Bestandtheile zerfällt, in Hg und O. Auf diese Weise dargestellt, ist er von Priestley und von Scheele 1774 entdeckt, später von Lavoisier genauer untersucht, und Oxygène (von ὀξύς sauer und γεννάω ich erzeuge, also Säureerzeuger) genannt worden, weil Lavoisier glaubte, dass er nothwendig sei zur Bildung der Säuren. Der deutsche Name ist nur die Uebersetzung des französischen.

2) Durch starkes Glühen von Braunstein, welcher in Hellrothgluth $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs abgibt:



Braunstein Mangan-
oxyduloxyd.

3) Durch Erwärmen von Braunstein mit Schwefelsäure, wobei sich Mangansulfat bildet und die Hälfte des Sauerstoffs frei wird:



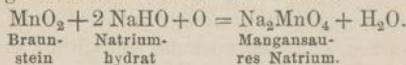
4) Durch Erhitzen von Kaliumchlorat, welches seinen ganzen Sauerstoff in der Hitze abgibt und sich in Kaliumchlorid verwandelt:



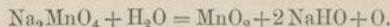
Diese letztere Methode wird gewöhnlich zur Bereitung des Sauerstoffs benutzt, man erhält 39 Proc. vom Gewicht des Kaliumchlorats.

Der Sauerstoff wird zu technischen Zwecken in grossem Maassstabe dargestellt. Dazu muss die Darstellungsmethode mit so wenig Geldaufwand als möglich verbunden sein. Die billigste und unerschöpflichste Sauerstoffquelle besitzen wir in der atmosphärischen Luft, wenn es gelingt, den Stickstoff irgend wie zu entfernen. Dazu sind sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen wir nur drei erwähnen wollen, die zugleich häufiger in Anwendung kommen. Bei den beiden ersteren handelt es sich darum, eine Substanz zu oxydiren, also den Sauerstoff der Luft an diese Substanz chemisch zu binden und alsdann das Oxydationsproduct wieder in seine Bestandtheile zu zerlegen. Lässt sich diese Operation beliebig oft wiederholen, so erhält man auf der einen Seite die zuerst angewendete Substanz immer wieder, auf der anderen Seite dagegen unbegrenzte Mengen von Sauerstoff:

1) Ein Gemenge von Braunstein und Natriumhydrat wird in einer weiten Röhre auf circa 450° erhitzt, während ein Luftstrom darüber geleitet wird. Dadurch bildet sich durch den Sauerstoff der Luft mangansaures Natrium neben Wasser:



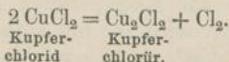
Sobald die Reaction vollendet ist, leitet man Wasserdampf über das mangansaure Natrium, wodurch dieses in Braunstein, Natriumhydrat (die beiden zuerst angewandten Substanzen) und Sauerstoff zerlegt wird:



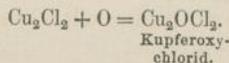
Wird nun wieder ein Luftstrom über das Substanzgemenge ($\text{MnO}_2 + 2 \text{NaHO}$) geleitet, so erhält man wieder mangansaures Natrium, aus diesem durch Einwirkung von Wasserdampf die ursprünglichen Substanzen und Sauerstoff, und wenn man also über dieselbe

Quantität Braunstein und Natriumhydrat bei ca. 450° abwechselnd Luft und Wasserdampf leitet, so erhält man beliebig viel Sauerstoff. Der Stickstoff der Luft ist dadurch eliminirt.

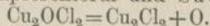
2) Werden Bruchstücke von feuerfesten Backsteinen (Chamottesteinen) mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid CuCl_2 getränkt, getrocknet und in einer weiten Röhre stark geglüht, so entweicht aus dem Kupferchlorid die Hälfte des Chlors, und man erhält in sehr feiner Zertheilung (in den Poren der Chamottesteine) Kupferchlorür:



Leitet man bei mässig hoher Temperatur Luft über das Kupferchlorür, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Kupferoxychlorid:



Verstärkt man nach vollendeter Reaction und nach Absperrung der Luftzufuhr, die Temperatur auf Rothgluth, so zerlegt sich das Kupferoxychlorid in Kupferchlorür und Sauerstoff:



Lässt man nun die Temperatur wieder sinken und leitet wieder Luft durch, so erhält man wieder Kupferoxychlorid, das abermals bei erhöhter Temperatur all seinen Sauerstoff als solchen abgibt, und auf diese Weise kann man aus dem zuerst gebildeten Kupferchlorür durch abwechselndes Steigen- und Sinkenlassen der Temperatur (bei Luftzufuhr in letzterem Falle) beliebige Quantitäten Sauerstoff aus derselben Menge Kupferchlorür erhalten.

Die dritte Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Sauerstoffs und des Stickstoffs in Wasser. Da Wasser 37 Vol. O und nur 15 Vol. N (für je 1000 Vol. bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur) absorbirt, so ist das Verhältniss der beiden aus der Luft im Wasser aufgelösten Gase ein für den Sauerstoff günstigeres (7.5 Vol. O auf 12 Vol. N). Leitet man daher unter verstärktem Druck Luft durch einen grossen Cylinder mit Wasser, das von diesem Wasser absorbirte Gasgemenge in einen zweiten Cylinder u. s. f. dann ist das Verhältniss des vom Wasser des vierten Cylinders absorbirten Gasgemenges schon je 8 Vol. O auf 1 Vol. N. Auf diese Weise erhält man, wenn auch nicht absolut reinen Sauerstoff, doch ein an diesem Gase so reiches Gemenge mit Stickstoff, dass es für technische Zwecke vollständig den reinen Sauerstoff ersetzt.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas. Er ist 16 mal so schwer als Wasserstoff, 1,108 mal so schwer als Luft. 1 Liter bei 0° und 760 Mm. Druck wiegt 1.43 Gr. Von Wasser wird er nur in geringer

Menge absorbt, 1000 Vol. Wasser lösen 37 Vol. des Gases. Durch einen Druck von 475 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung auf -140° kann er zu einer Flüssigkeit condensirt werden, deren spec. Gew. ca. 1.0 ist. Wenn auch der Sauerstoff selbst nicht brennbar ist, so unterhält er doch die Verbrennung, ja alle Körper verbrennen in ihm mit viel grösserer Lichtintensität, manche Körper, welche in der Luft nicht brennen, wie Eisen, thun dies im Sauerstoff, eine glimmende Kerze wird in ihm sofort wieder brennend u. s. w. Der Sauerstoff der Luft ist es auch, welcher, wie wir später sehen werden, das Brennen der Körper, sogar das Leben aller Thiere bedingt. Er hatte früher daher auch den Namen Lebensluft.

Der Sauerstoff verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit wenigen anderen Elementen, mit sehr vielen, namentlich mit Metallen, wie Eisen, Zink, Blei etc., bei höherer Temperatur, von allen Elementen aber, auch von solchen, mit denen er sich nicht direct verbindet, mit einziger Ausnahme des Fluors, sind Sauerstoffverbindungen bekannt. Wenn also der Sauerstoff wenig Neigung zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen einzugehen, wenig activ ist, so ist er es doch in hohem Grade im Moment des Entstehens, *in statu nascendi*. Den Process der Vereinigung irgend eines Körpers mit Sauerstoff nennt man Oxydation und unterscheidet leicht oxydirbare und schwer oxydirbare Körper. Die Sauerstoffverbindungen nennt man, soweit sie nicht Säuren sind, Oxyde. Sind nur zwei Verbindungen bekannt, so heisst die sauerstoffärmere Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd. Sind mehr als zwei bekannt, so heissen sie nach ihrem Sauerstoffgehalt Suboxyd (indifferent), Oxydul, Oxyd, ferner Monoxyd, Sesquioxyd (auf 2 Atome des Elements drei Atome Sauerstoff), Dioxyd, Superoxyd (indifferent) etc.

Die Ueberführung sauerstoffhaltiger Körper in sauerstofffreie, z. B. die Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, oder auch die Ueberführung sauerstoffreicherer Verbindungen in sauerstoffärmere (Oxyde in Oxydulen) nennt man Reduction. Oxydation und Reduction sind also zwei einander entgegengesetzte chemische Prozesse.

Ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff ist eine andere Modification desselben bekannt, welche sich wesentlich von ihm unterscheidet. Wenn man nämlich durch Sauerstoffgas den elektrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt, so nimmt das Gas einen eigenthümlichen, die Schleimhäute reizenden Geruch an. Eine Lösung von Kaliumjodid in Wasser, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht im Geringsten verändert wird, wird durch solchen riechenden Sauerstoff sofort verändert, sie färbt sich braun, wird also zersetzt, und freies Jod wird abgeschieden. Hat man zur Jodkaliumlösung etwas Stärkekleisterlösung gesetzt, so erhält man durch diesen modificirten Sauerstoff sofort die für freies Jod charakteristische blaue Färbung.

In der Nähe einer Reibungselektrismaschine offenbart sich diese Modification des Sauerstoffs durch ihren Geruch, hier treten ja fortwährend kleine Funken aus der Glasscheibe auf den sog. Sanger über. Auch feuchter Phosphor, der an der Luft liegt, zeigt diesen Geruch, ferner der Sauerstoff, welchen man erhält, wenn man sogenanntes Bariumsuperoxyd BaO_2 oder Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat in kalte conc. Schwefelsäure einträgt. Dieser Sauerstoff besitzt nun die Eigenschaft, mit grosser Energie schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirend zu wirken, er wird daher **activer Sauerstoff** oder **Ozon** (von $\acute{o}\zeta\epsilon\iota\nu$ riechen) genannt. Das Ozon entsteht überall, wo Sauerstoff entsteht, oder wo die Sauerstoffmolecüle sich bilden. Es ist in reinem Zustande noch nicht erhalten worden, sondern beträgt stets nur einen geringen Bruchtheil des gewöhnlichen oder inactiven Sauerstoffs. Gleichwohl hat man gefunden, dass das specifische Gewicht des Ozons grösser ist als das des Sauerstoffs und nicht 16, sondern 24 beträgt. Ein Ozonmolecül muss daher das Gewicht 48 haben, also nicht aus zwei, sondern aus drei Atomen Sauerstoff bestehen. Jetzt begreifen wir auch die Activität des Ozons. Im Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs haften die beiden O Atome fest zusammen, es bedarf daher einer grossen Kraft, sie zu trennen und so zur Wirkung zu bringen. Im Ozon dagegen hat sich noch ein drittes O Atom an das Molecül gelagert und hängt mit nur geringer Affinität daran, es hat daher das Bestreben, sich mit anderen Körpern zu vereinen, sie zu oxydiren.

Das Ozon wirkt stark bleichend, kann nicht eingeathmet werden, weil es die Organe zu sehr angreift, und verwandelt manche Metalle bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyde, wie Silber, Blei etc. Bei 300° geht es in gewöhnlichen Sauerstoff über, wobei es sein Volumen auf das Anderthalbfache vergrössert.

Das Ozon ist in sehr geringer Menge in der Luft enthalten und entsteht hier durch die Elektrizität und durch starke Wasserverdunstung. In so verdünntem Zustande ist es wahrscheinlich der Gesundheit sehr zuträglich, und man schreibt den erfrischenden Geruch der Luft nach dem Gewitter und die belebende Wirkung der Seeluft theilweise ihrem Ozongehalt zu. In der That ist nach einem Gewitter und an der See der Ozongehalt der Luft grösser als gewöhnlich. Um ihn in der Luft nachzuweisen, bedient man sich eines weissen Papiers, welches in eine Jodkalium und Stärkemehl enthaltende Lösung getaucht und wieder getrocknet ist. Nach längerer oder kürzerer Zeit, entsprechend der Menge Ozon, wird dies Papier blau.

Von einigen ätherischen Oelen, namentlich Terpentinöl, wird das Ozon leicht absorbirt, ohne diese Stoffe sogleich zu oxydiren und so selbst zerstört zu werden. Altes Terpentinöl enthält stets etwas Ozon (aus der Luft) gelöst. In diesem Zustande wirkt das Ozon meist wie im freien Zustande, zuweilen jedoch muss seine spezifische Wirkung, z. B. auf Jodkalium, erst durch Zusatz anderer Stoffe, wie Eisenvitriol, Blutkörperchen, Platinschwamm, hervorgehoben werden. Diese Stoffe wirken Ozon übertragend.

Der Sauerstoff ist 1774 von Priestley und gleichzeitig von Scheele entdeckt, aber seine Natur und seine Wichtigkeit erst von Lavoisier erkannt worden.

Verbindungen des Sauerstoffs.

1) Mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff zwei Verbindungen, von denen die erstere auf 16 Gewichtsth. Sauerstoff 2 Gewichtsth. Wasserstoff enthaltend die verbreitetste und in grösster Menge in der Natur vorkommende ist, das Wasser.

Wasser H₂O.

Moleculargew. 18; Volumgew. 9.

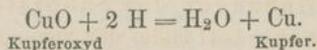
Das Wasser wurde früher für einen einfachen Körper gehalten (es war eins der vier aristotelischen Elemente), bis

Cavendish am Ende des vorigen Jahrhunderts (1783) beobachtete, dass das Product der Verbrennung des Wasserstoffs Wasser sei, und Lavoisier (1784) seine Zusammensetzung aus Wasserstoff und Sauerstoff nachwies. Erst 1805 zeigte Gay-Lussac, dass 2 Vol H und 1 Vol. O zu Wasser sich vereinigen.

Das Wasser entsteht 1) Bei der Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. Beide Gase können mit einander gemischt beliebig lange aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verbinden, aber sobald man sie durch einen brennenden Körper entzündet, oder den elektrischen Funken hindurchschlagen lässt, vereinigen sie sich augenblicklich mit heftigem Knall und starker Explosion. Eine Mischung beider Gase in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, heisst daher Knallgas. Wegen der gewaltigen Explosion dürfen nie grössere Mengen Knallgas entzündet werden. Für die Knallgasgebläse (s. S. 58) wendet man zwei getrennte Behälter für die beiden Gase an und lässt sie sich erst direct vor der Flamme mischen, es würde sonst unweigerlich durch die hohe Temperatur, welche die Vereinigung hervorbringt, das ganze Gemisch sich entzünden und explodiren.

2) Entsteht Wasser, wenn Wasserstoff in der Luft brennt. Natürlich ist es nur der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält. Die Wärmeentwicklung, welche das brennende Gas hervorbringt, ist gross genug, um das nachströmende Gas zum Glühen zu erhitzen und so seine weitere Vereinigung mit Sauerstoff zu bewirken.

3) Entsteht Wasser, wenn man Wasserstoff über glühendes Kupferoxyd oder Eisenoxyd leitet, die Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff reducirt:



4) Entsteht Wasser, wenn sauerstoffhaltige Körper, welche ihren Sauerstoff leicht abzugeben vermögen, mit nascirendem Wasserstoff zusammentreffen; Wasserstoff *in statu nascendi* wirkt also ebenfalls reducirend.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, es enthält viele Stoffe aufgelöst. Um es rein zu erhalten, muss das natürliche Wasser destillirt werden. Das reinste

in der Natur vorkommende Wasser ist das Regen- und Schneewasser.

Kühlt man Wasser unter 0° ab, so gefriert es, es wird Eis, und erwärmt man es auf 100° , so kocht es. Das Kochen besteht darin, dass am erhitzten Boden des Gefässes sich Wasserdampfblasen bilden, welche durch die Flüssigkeit hindurchgehen und in der Luft verschwinden.

Das Wasser dehnt sich wie alle Körper durch Wärme aus und zieht sich durch Abkühlen zusammen. Die Ausdehnung desselben ist aber mit dem Steigen der Temperatur nicht stets correspondirend, und man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Wasser in einer mit einer Capillarröhre versehenen Glaskugel erwärmt. Hat das Wasser ursprünglich die niedrigste Temperatur, die es ohne sich in Eis zu verwandeln besitzen kann, nämlich 0° , so beobachtet man eine Zusammenziehung desselben mit steigender Temperatur, bis es 4° warm ist, dann erst findet eine allmälige continuirliche Ausdehnung statt, so dass es erst bei 9° dasselbe Volum einnimmt, wie bei 0° . Wasser von 4° besitzt demnach die grösste Dichtigkeit, und das Gewicht eines Cubikcentimeters solchen 4° warmen Wassers hat man als Gewichtseinheit jetzt fast allgemein angenommen, es ist das Gramm. Beim Uebergange in Eis dehnt sich das Wasser sehr stark aus, ein Cem. Eis wiegt nur etwa 0.9 Gr. Daher schwimmt das Eis auf dem Wasser. Beim Schmelzen des Eises tritt nicht nur eine Volumverminderung ein, sondern auch eine Absorption von Wärme. Wenn man 1 Kgr. Wasser von 0° und 1 Kgr. Wasser von 79° mit einander mischt, erhält man 2 Kgr. von der Temperatur $39,5^{\circ}$. Aber wenn man 1 Kgr. Eis von 0° und ein Kgr. Wasser von 79° mit einander mischt, so erhält man 2 Kgr. Wasser von der Temperatur 0° . Um das Eis zu schmelzen, es in Wasser zu verwandeln, war also eine Wärmemenge erforderlich, die eine gleiche Quantität Wasser von 0° auf 79° erwärmen konnte. Man sagt daher, beim Schmelzen des Eises werden 79 Wärmeeinheiten verbraucht, latent. Gefriert Wasser, so wird dieselbe Wärmemenge wieder bemerkbar, frei.

Nicht nur Wasser, sondern alle Körper binden Wärme, machen Wärme latent, wenn sie aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, und machen Wärme frei, wenn sie

fest werden. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um irgend einen festen Körper in den flüssigen Zustand überzuführen, ist jedoch bei den verschiedenen Körpern verschieden.

Desgleichen wird Wärme latent, sobald ein fester Körper, z. B. ein Salz, in einer Flüssigkeit sich löst. Durch das Auflösen wird ja der feste Körper in den flüssigen Zustand übergeführt. Daher findet stets beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Abkühlung statt, die von der Schnelligkeit, mit welcher die Lösung erfolgt, abhängt. Werden Schnee von 0° und Kochsalz von 0° mit einander gemischt, so entsteht eine flüssige Salzlösung. Sowohl der Schnee als auch das Kochsalz brauchten aber eine gewisse Wärmemenge, um sich zu verflüssigen. Diese Wärmemenge ist ihnen von aussen nicht zugeführt worden, sie haben sie daher sich selbst entzogen, sie haben ihre Temperatur unter 0° erniedrigt. Eine concentrirte Kochsalzlösung gefriert erst bei -21°, und soweit kann sich auch beim Mischen von Schnee und Kochsalz die Temperatur erniedrigen. Eine solche Mischung nennt man Kältemischung. Sie wird häufig bei chemischen Operationen benutzt.

Ebenso wird beim Uebergange von Wasser von 100° in Dampf von 100° eine bedeutende Wärmemenge latent, welche bei Verflüssigung des Dampfes wieder frei wird. 1 Kgrm. Wasserdampf von 100° ist im Stande, 5,36 Kgrm. Wasser von 0° auf 100° zu erhöhen, oder 536 Kgrm. um 1°. Zur Bildung von Wasserdampf waren demnach 536 Wärmeeinheiten erforderlich.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Wasser, verwandelt es sich also in Dampf. Diese Dampf-bildung muss nothwendigerweise von einer Wärmebindung begleitet sein, und die kühlere Temperatur der Küstenländer rührt von der Verdunstung des Meeres her. Selbst Eis verdunstet. Die Verdunstung nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Der gebildete Dampf übt wie alle Gase einen Druck aus, den man Spannkraft oder Tension des Dampfes nennt. Man kann die Tension dadurch messen, dass man einige Tropfen Wasser in ein Barometer steigen lässt und das Sinken des Quecksilbers beobachtet. Man hat gefunden, dass in Millimetern gemessen die Tension des Wasserdampfes folgende ist:

bei - 20° = 0.927 Mm.	bei 60° = 148.791 Mm.
bei 0° = 4.600 Mm.	bei 80° = 354.280 Mm.
bei 20° = 17.391 Mm.	bei 90° = 525.450 Mm.
bei 40° = 54.901 Mm.	bei 100° = 760.000 Mm.

Wir sehen also, dass die Tension mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt, und dass das Kochen dann eintritt, wenn die Spannkraft des Dampfes gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Nun ist aber der Atmosphärendruck nicht überall derselbe, nur auf dem Meeresspiegel ist er durchschnittlich 760 Mm., auf hohen Bergen ist er bei weitem geringer, auf dem Gipfel des Montblanc z. B., in einer Höhe von 4770 Metern, nur 417 Mm. Einen solchen Druck überwindet aber der Wasserdampf schon bei 84°, und daher kocht das Wasser auf dem Montblanc bei 84°. Man kann daher durch den Siedepunkt des Wassers Höhenmessungen ausführen.

Unter höherem Druck als dem einer Atmosphäre wird der Siedepunkt des Wassers höher als bei 100° liegen, aus der Tension des Dampfes über 100° kann man alsdann den Siedepunkt leicht ersehen. So besitzt Wasserdampf die Tension von

1.5 Atmosphären bei 111.7°	6 Atmosphären bei 159.2°
2.0 — — 120.6°	8 — — 170.8°
3.0 — — 133.9°	10 — — 180.3°
4.0 — — 144.0°	20 — — 213.0°

Das reine Wasser ist in dünneren Schichten farblos, in sehr dicken Schichten blau gefärbt, wie man an den tiefen klaren Alpenseen beobachten kann. Es löst sehr viele feste Körper auf und ist daher das gewöhnlichste Lösungsmittel. Meist sind die Körper in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, wenn man daher so viel von einem Körper als möglich in heissem Wasser aufgelöst, eine heisse gesättigte Lösung hergestellt hat, diese Lösung dann erkalten lässt, so kann nur der Theil, welcher im kalten Wasser löslich ist, in der Lösung bleiben, der Ueberschuss muss sich ausscheiden. 100 Theile siedendes Wasser lösen z. B. 160 Theile Salpeter, während 100 Theile kaltes Wasser nur 15 Theile lösen. Hat man sich eine heisse gesättigte Salpeterlösung hergestellt, so müssen beim Erkalten derselben $\frac{9}{10}$ sich ausscheiden. Diese Ausscheidung geschieht gewöhnlich in Krystallen, und man benutzt daher das Lösen und Sichausscheidenlassen der Stoffe meist, um sie krystallisiert zu erhalten. In gleicher Weise, langsamer, aber in

schönerer und besser ausgebildeter Form erhält man die Krystalle, wenn man das Lösungsmittel, in unserem Falle Wasser, verdunsten lässt. Es geht dabei das Lösungsmittel allmählig als Dampf fort, und die feste Substanz findet schliesslich nicht genügend Lösungsmittel vor um in Lösung bleiben zu können.

Auch viele Flüssigkeiten lösen sich in Wasser und ebenso löst sich das Wasser in den betreffenden Flüssigkeiten (Alkohol, Aether etc.). Findet diese gegenseitige Löslichkeit in allen Verhältnissen statt, so sagt man, die Flüssigkeiten mischen sich mit einander (Alkohol und Wasser). Endlich löst das Wasser in mehr oder minder hohem Grade die Gase (Ammoniak und Salzsäure sehr reichlich, Wasserstoff und Sauerstoff sehr wenig); die Gase werden vom Wasser absorbiert.

Manche Körper, namentlich Salze, enthalten, auch wenn sie ganz trocken sind, ein oder mehrere Molecüle Wasser, welche beim Erwärmen der Salze fortgehen, man nennt solches Wasser Krystallwasser. So enthält die krystallisirte Soda 63 Proc. Krystallwasser. Zuweilen verlieren die Krystalle schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Krystallwassers, welches in Dampfform weggeht, sie verlieren dadurch ihren Glanz und werden matt, man sagt, sie verwittern. Die krystallisirte Soda verwittert an der Luft. Andere Salze dagegen, welche durch hohe Temperatur wasserfrei gemacht worden sind, ziehen Wasser aus der Luft an, werden feucht und zerfliessen zuletzt. Solche Salze sind hygroscopisch.

Wasser, welches in Dampf übergeht, vergrössert dadurch sein Volumen ausserordentlich stark. So liefert ein Volum Wasser von 100° 1696 Volum Wasser Dampf von derselben Temperatur. Der Wasserdampf ist farblos und durchsichtig, wie Sauerstoff, Luft etc. Wenn er aber mit Luft gemischt sich abkühlt, so entstehen kleine Bläschen flüssigen Wassers, und aus solchen Bläschen bestehen die Nebel, Wolken etc., die allmählig, namentlich bei stärkerer Abkühlung sich zu Tropfen vereinigen und als Regen auf die Erde fallen.

Im gewöhnlichen Wasser sind einige Salze, namentlich Kalksalze, aufgelöst, ausserdem Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft. Wasser, welches auf 100000 Theile mehr als 6 Theile Kalksalze aufgelöst enthält, nennt man

hart, im anderen Falle heisst es weich. Allzu hartes Wasser ist ungesund, ebenso aber auch reines, d. h. destillirtes Wasser, welches ausserdem fade schmeckt. Ein gewisser Gehalt des Wassers an Salzen und an Kohlensäure ist nothwendig.

Man unterscheidet von natürlichen Wässern:

1) Regen- und Schneewasser, welches fast chemisch rein ist und nur Sauerstoff und Stickstoff (aus der Luft) und geringe Spuren von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammonium enthält. Man kann es in sehr vielen Fällen statt des destillirten Wassers anwenden.

2) Flusswasser. Ausser Verunreinigungen, die darin nur suspendirt, nicht gelöst sind, wie Thon, feiner Sand, enthält es neben den oben bereits erwähnten Stoffen Kohlensäure, die Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, Chlornatrium und Spuren von Eisensalzen. Unterhalb von Städten enthält es auch organische Stoffe, von den Abfällen der Stadt herrührend. Es ist fast stets ein weiches Wasser.

3) Quell- und Brunnenwasser, das eigentliche Trinkwasser, enthält mehr Kohlensäure als die beiden ersten Wasser, daher sein erfrischender Geschmack. Ferner enthält es die vorher genannten Salze aufgelöst. Die in ihm aufgelösten Kalksalze, welche seine Härte bestimmen, sind für die häusliche Verwendung von grossem Einfluss. Man unterscheidet die Härte in temporäre und bleibende Härte. Es ist nämlich das Calciumcarbonat in reinem Wasser ganz unlöslich, aber in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich. Die Kohlensäure des Wassers geht aber beim Kochen desselben fort, und das Calciumcarbonat scheidet sich aus. Wenn man daher solches Wasser aufkocht, so fällt alles Calciumcarbonat aus der Lösung heraus, und es bleibt nur das Calciumsulfat in Lösung. Nun kann man die Härte des Wassers, also die Menge der aufgelösten Calciumsalze auf einfachem Wege mit einer Lösung von Seife in verdünntem Weingeist bestimmen (10 Grm. getrocknete Seife werden in 500 Grm. Alkohol gelöst und die Lösung mit destillirtem Wasser auf 1000 Ccm. verdünnt). So lange nämlich in dem zu untersuchenden Wasser Calciumsalze enthalten sind, entsteht auf Zusatz der Seifenlösung ein flockiger Niederschlag (Kalkseife), und die Flüssigkeit bildet beim Umschütteln keinen Schaum. Erst nach Ausfällung alles Calciums schäumt die Flüssigkeit beim Umschütteln. Hat man daher die Härte des Wassers bestimmt, und kocht man einen anderen Theil desselben auf und bestimmt dessen Härte, so erhält man in der ersten Probe die Gesamthärte, in der zweiten die bleibende Härte, und in der Differenz beider die temporäre Härte des Wassers.

Organische Stoffe dürfen in gutem Trinkwasser nicht enthalten sein. Man erkennt sie, indem man entweder etwas Wasser verdampft und den Rückstand glüht, wodurch dieser durch die Zersetzung der organischen Stoffe sich schwärzt, verkohlt; oder indem man das Was-

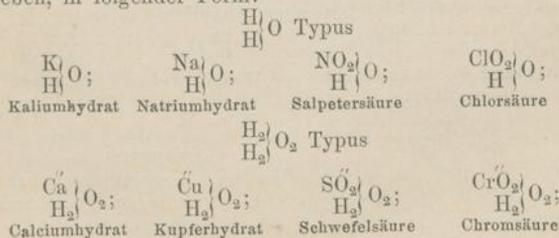
ser mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) versetzt, wobei die anfangs geröthete Flüssigkeit bald farblos wird. Man beseitigt diese Stoffe theilweise, wenn man solches Wasser durch frisch geprühte Holzkohle filtrirt. Ebenso wenig darf gutes Trinkwasser mehr als geringe Spuren von Ammoniak, von salpétrig- und salpetersauren Salzen, welche durch Verwesung der organischen Stoffe in dasselbe gelangen, enthalten. Man schreibt die Entstehung von Typhus- und anderen Epidemien dem Genuss solchen durch organische Stoffe oder die erwähnten Stickstoffverbindungen verunreinigten Wassers zu.

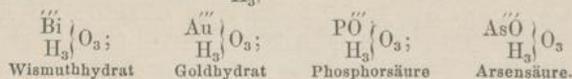
4) Mineralwässer, die ausserordentlich verschieden in Bezug auf den Gehalt an fremden Stoffen sind. Ist ihre Temperatur höher als die Durchschnittstemperatur des Ortes, so heissen sie Thermen. Enthalten sie sehr viel freie Kohlensäure, so dass diese in Blasen entweicht, so heissen sie Sauerlinge. Enthalten sie bedeutendere Mengen von Magnesiumverbindungen, so heissen sie Bitterwässer; enthalten sie Schwefelwasserstoff, Schwefelwässer; Kochsalzhaltige heissen Soolwässer, Eisenhaltige Stahlwässer. So giebt es noch Bromwässer, Jodwässer, alkalische Wässer, Borsäurewässer etc. etc.

5) Meerwasser enthält etwa 3.5 Proc. feste Stoffe aufgelöst und hat ein spec. Gew. von 1.0275. An Kochsalz allein enthält es 2.7 Proc., ferner Brom- und Jodverbindungen, Calcium- und Magnesiumverbindungen und viele andere.

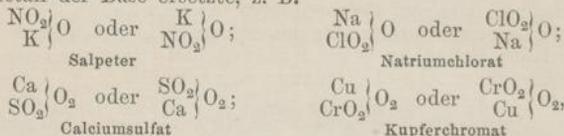
Im Wasser HOH kann ein Atom H durch Elemente und durch Atomgruppen vertreten werden, z. B. in einem Mol. durch das einwerthige Natrium (Na), es entsteht NaOH Natriumhydrat, oder durch die Atomgruppe NO₂, es entsteht NO₂OH Salpetersäure, ferner in zwei Mol. durch das zweiwerthige Kupfer (Cu), es entsteht Cu(OH)₂ Kupferhydrat, oder die Atomgruppe SO₂, es entsteht SO₂(OH)₂ Schwefelsäure. Endlich in drei Mol. durch das dreiverthige Wismuth (Bi): Bi(OH)₃ Wismuthhydrat, oder die dreiverthige Gruppe PO: PO(OH)₃ Phosphorsäure.

Man hat daher das Wasser gleichsam als Typus für alle diese Verbindungen aufgefasst, und, um die Gleichmässigkeit in der chemischen Schrift anzudeuten, sie alle nach einem Schema geschrieben, in folgender Form:

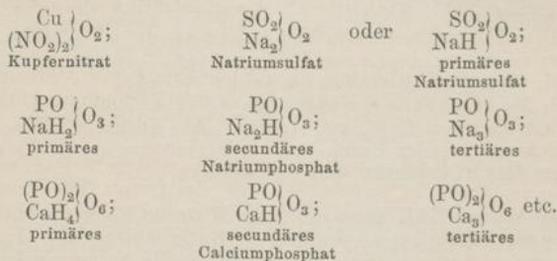


$$\begin{matrix} H_2 \\ H_3 \end{matrix} O_3 \text{ Typus}$$


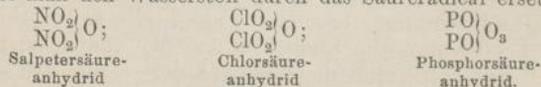
Die Salze hat man alsdann in der Weise bezeichnet, dass man den Wasserstoff der Base durch den Säurerest, welcher Säureradical benannt wurde, oder den Wasserstoff der Säure durch das Metall der Base ersetzte, z. B.



ferner



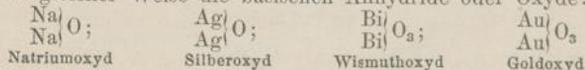
Die Anhydride der Säuren wurden alsdann dadurch bezeichnet, dass man den Wasserstoff durch das Säureradical ersetzte:



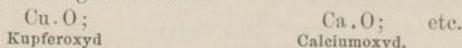
Die Anhydride der zweibasischen Säuren liessen sich dann einfacher schreiben:



In gleicher Weise die basischen Anhydride oder Oxyde:

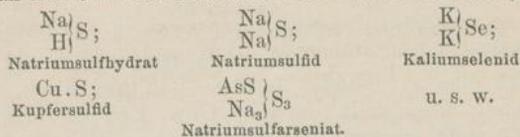


und die zweiwerthigen einfacher

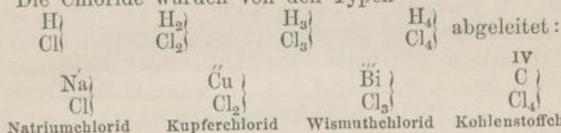


Aber nicht nur die sauerstoffhaltigen Verbindungen hat man so in ein System zu fassen gesucht, sondern auch alle anderen Verbindungen.

Die Schwefelverbindungen und die Verbindungen der dem Schwefel sehr nahe stehenden Elemente, Selen (Se) und Tellur (Te), hat man wie die Sauerstoffverbindungen gruppirt, für den Sauerstoff hat man nur Schwefel oder Selen oder Tellur zu setzen, z. B.



Die Chloride wurden von den Typen



Den Chloriden entsprechen natürlich die Bromide, Jodide, Fluoride.

Die Stickstoffverbindungen wurden vom Typus Ammoniak NH_3 abgeleitet, je nach der Menge der in der Verbindung enthaltenen Stickstoffatome als einfaches, zweifaches, dreifaches etc. Molecul genommen.

In diesem Buche werden wir diese typische Schreibweise der Verbindungen nicht anwenden, weil das Gesetz der Substitution ebenso klar aus der von uns gebrauchten Schreibweise hervorgeht, und diese ausserdem kürzer und übersichtlicher ist.

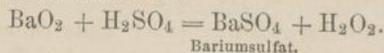
Das Wasser wird durch sehr starke Hitze zersetzt. Wirft man eine geschmolzene Platinkugel in Wasser, so sieht man Gasbläschen aufsteigen, die aus Knallgas bestehen. Bei einer Temperatur, die über 2500° liegt, können sich Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu Wasser vereinigen. Daher befinden sich in der viel heisseren Sonne beide Stoffe neben einander, ohne sich verbinden zu können.

Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 .

Moleculargew. 34; Volumgew. unbekannt.

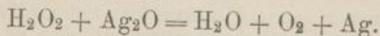
Ausser dem Wasser ist noch eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff bekannt, welche wir uns durch Substitution eines H im Wasser durch das Hydroxyl OH entstanden denken können, das Wasserstoffsperoxyd HO^-OH . Es bildet sich in sehr kleiner Menge in allen Processen, wo Ozon sich bildet. Man stellt es dar durch

Zersetzung von Bariumsuperoxyd BaO_2 mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure:



Bariumsulfat.

Die so erhaltene verdünnte Lösung wird durch Verdunstenlassen unter der Luftpumpe concentrirt und stellt schliesslich eine syrupdicke, farblose und geruchlose, bitter-schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,45 vor, die selbst bei -30° nicht erstarrt. Es ist leicht zersetzbar und wirkt bleichend. In verdünnter Lösung kann man es kochen, ohne dass es sich vollständig zersetzt, in concentrirtem Zustande jedoch zersetzt es sich beim Erwärmen unter Explosion in Wasser und freien Sauerstoff. Auch manche Metallpulver, wie Platin, Gold, Silber bewirken augenblicklich diese Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung, einige Metalloxyde, wie Silberoxyd und Quecksilberoxyd zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd und werden dadurch selbst zersetzt. Schüttet man etwas Silberoxyd in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so beginnt sogleich Sauerstoffentwicklung und nach kurzer Zeit ist alles H_2O_2 in H_2O und Ag_2O in metallisches Silber verwandelt:



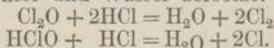
Aehnlich zersetzend wirkt das Wasserstoffsuperoxyd auf andere Stoffe, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, es selbst verliert seinen Sauerstoff und veranlasst auch die Reduction der anderen Stoffe; so wird eine Lösung von Kaliumpermanganat (welche tiefroth gefärbt ist), wenn sie mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt.

Auf eine Lösung von Jodkalium wirkt H_2O_2 nicht ein. Setzt man aber einige Tropfen Eisenvitriollösung, welches für sich ebenfalls ohne Einwirkung auf Jodkalium ist, hinzu, so wird sofort Jod ausgeschieden, welches durch Stärkekleister sichtbar wird. Noch leichter wird Wasserstoffsuperoxyd daran erkannt, dass, wenn es mit etwas Chromsäurelösung und Aether geschüttelt wird, es eine intensive Blaufärbung des Aethers bewirkt (s. Chrom). Auf diese Weise kann man die geringsten Spuren von H_2O_2 nachweisen.

Verbindungen des Sauerstoffs mit den Halogenen.

Mit Ausnahme des Fluors verbinden sich die Halogene mit dem Sauerstoff (oder Hydroxyl), und zwar jedes in mehreren Verhältnissen, und erzeugen so Säuren oder Anhydride.

zerfällt. Es ist leicht in Wasser löslich und wirkt stark oxydirend und bleichend. Durch Salzsäure wird das Anhydrid wie die unterchlorige Säure in Chlor und Wasser zersetzt:

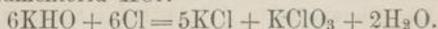


Das Brom und das Jod bilden kein entsprechendes Anhydrid.

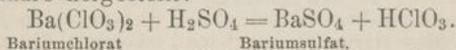
Chlorige Säure, HClO_2 , ist nur in ihren Salzen bekannt. Ihr Anhydrid, Cl_2O_3 , entsteht durch Reduction der Chlorsäure. Man erwärmt ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Arsenigsäureanhydrid, welches mit Salpetersäure angerührt ist, und fängt die Dämpfe in einem auf -20° abgekühlten Gefässe auf. Es ist eine rothbraune, bei etwa 0° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, deren Dämpfe grüngelb sind und beim Erwärmen mit äusserster Heftigkeit explodiren.

Diese Verbindung hat kein Analogon beim Brom und Jod.

Chlorsäure, HClO_3 . Auch sie ist in reinem Zustande nicht bekannt, sondern nur in wässriger Lösung. Ihre Salze entstehen neben den Chloriden, wenn man auf die Hydrate vieler Metalle Chlor in der Wärme einwirken lässt; so giebt z. B. Kaliumhydrat, KHO , mit Chlor Kaliumchlorat KClO_3 , neben Kaliumchlorid KCl :



Eine Lösung der freien Säure wird durch Zersetzung des Bariumchlorats, welches man in Wasser gelöst hat, mittelst Schwefelsäure hergestellt:

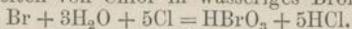


Das Bariumsulfat ist vollständig unlöslich und scheidet sich aus, während die Chlorsäure im Wasser gelöst bleibt.

Im Vacuum verdunstet kann diese Lösung bis zum spec. Gew. 1.282 concentrirt werden und enthält dann auf 1 Theil Säure etwa 1.5 Theile Wasser. Versucht man sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sie sich. Diese Lösung stellt eine farblose und geruchlose, syrupartige Flüssigkeit vor, welche stark oxydirend wirkt, Phosphor, Alkohol und Papier anzündet, und schon bei 40° sich zersetzt in Sauerstoff, Chlor und Ueberchlorsäure. Ihre Salze mit Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt liefern das Chlorsäure-Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_4 , welches Unterchlorsäure genannt wird, ein bei -20° sich condensirendes, äusserst explosives Gas ist und von Basen in chlorigsaure und chlorsaure Salze umgewandelt wird.

Der Chlorsäure entsprechen die Bromsäure und die Jodsäure.

Bromsäure, HBrO_3 , kann analog der Chlorsäure erhalten werden (also durch Einwirkung von Brom auf Kaliumhydratlösung), und durch Einleiten von Chlor in wässriges Brom:

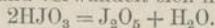


Sie ist in jeder Beziehung der Chlorsäure ähnlich.

Jodsäure, HJO_3 . Entsteht analog den beiden vorigen, ausserdem durch Einwirkung von Jod auf Chlorsäure und Bromsäure:



und durch Auflösen von Jod in sehr concentrirter Salpetersäure. Sie kann aus ihrer wässrigen Lösung durch Verdunsten rein erhalten werden, und stellt alsdann farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, die selbst bei 100° noch nicht verändert werden. In wässriger Lösung ist die Jodsäure ein kräftiges Oxydationsmittel. Bei 170° spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in das Anhydrid: J_2O_5 .



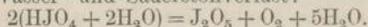
Das Jodsäureanhydrid, J_2O_5 , ist ein weisses Pulver, welches bei 300° in seine Bestandtheile, Jod und Sauerstoff, zerfällt und in Wasser unter Rückbildung von Jodsäure löslich ist.

Ueberchlorsäure, HClO_4 . Ihre Entstehungsweise aus der Chlorsäure beim Erwärmen derselben ist bereits angegeben. Gewöhnlich stellt man sie dar aus dem überchlorsauren Kalium, dessen Bereitung wir später kennen lernen werden, indem man 1 Theil dieses Salzes mit 4 Theilen Schwefelsäure übergiesst und vorsichtig destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr in der Vorlage erstarren. Das erstarrte Destillat wird abermals der Destillation unterworfen, und man erhält daraus 1) eine bei 110° siedende, farblose, an der Luft rauchende, sehr stark ätzende Flüssigkeit, welche die reine Ueberchlorsäure HClO_4 ist; 2) eine bei 203° siedende, dicke, ölige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche Ueberchlorsäure mit 2 Mol. Wasser ist: $\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die reine Ueberchlorsäure zieht begierig Wasser aus der Luft an und bringt in Wasser getropfelt ein starkes Zischen hervor. Mit wenig Wasser zusammengebracht liefert sie lange nadelförmige Krystalle, welche an der Luft rauchen und zerfließen. Diese haben die Zusammensetzung $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Der Destillation unterworfen spalten sie sich in zwei Flüssigkeiten, von denen die eine die bei 110° siedende Ueberchlorsäure, die andere die bei 203° siedende Ueberchlorsäure $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ist. Wir erkennen, dass das erste rohe, in der Vorlage erstarrte Destillat nichts anderes war als $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure zersetzt sich sehr leicht, sie kann nicht aufbewahrt werden, weil sie nach etwa 8—14 Tagen selbst im Dunkeln freiwillig unter heftiger Explosion zerfällt. Sie entzündet unter Explosion Kohle, Holz, Papier und andere organische Stoffe

Der Ueberchlorsäure entsprechen die Ueberbromsäure und die Ueberjodsäure.

Ueberjodsäure, HJO_4 , erhält man durch Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure mit 2 Mol. Wasser, $\text{HJO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Sie ist in Wasser sehr löslich, sogar zerfliesslich, verliert ihr Krystallwasser nicht, ohne sich zu zersetzen. Sie schmilzt nämlich bei 130° und verwandelt sich dabei allmählig, schneller bei 200° in Jodsäureanhydrid unter Wasser- und Sauerstoffverlust:



Wir ersehen jetzt, dass die Affinität der drei Halogene zum Sauerstoff vom Chlor zum Jod wächst. Die niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Chlors sind beim Brom und Jod unbekannt, die höheren dagegen bei den beiden letzteren stabiler. Das Brom macht das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen frei, das Jod macht Chlor und Brom frei. Bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene war das Verhältniss umgekehrt, Chlor setzte das Brom und das Jod, Brom wiederum das Jod in Freiheit.

Schwefel S.

Atomgewicht 32. Moleculargewicht 64.

Der Schwefel ist in der Natur ausserordentlich verbreitet. Er findet sich sowohl in freiem Zustande als gediegener Schwefel, als auch in vielen Verbindungen. Frei kommt er besonders in der Nähe thätiger oder erloschener Vulcane vor, so namentlich in Sicilien, in Neapel, in Spanien. In Verbindungen kommt er sowohl mit Metallen (Kiese, Glanze, Blenden genannt) als auch mit Metallen und Sauerstoff als Sulfat vor. Hervorzuheben sind: Schwefeleisen (Schwefelkies), Schwefelblei (Bleiglanz), Schwefelkupfer (Kupferkies), Schwefelzink (Zinkblende), ferner Calciumsulfat (Gips) etc. Endlich ist der Schwefel auch in einigen Pflanzen- und Thierstoffen enthalten, wie im Senföl, Knoblauchöl, im Eiweiss, im Horn, in den Haaren.

Der reine Schwefel wird gewöhnlich aus dem in der Natur vorkommenden gediegenen Schwefel bereitet. es besteht daher der Process der Gewinnung nur in einer Reinigung. Meist wird er schon an Ort und Stelle durch Schmelzen

von den erdigen Beimengungen befreit und kommt als sog. Rohschwefel in den Handel. Der Rohschwefel wird nochmals gereinigt, rectificirt oder raffinirt, und zwar durch Destillation. Die Destillation geschieht aus einem grossen, mit einem Helm versehenen gusseisernen Kessel, aus welchem ein weites Rohr in eine gemauerte Kammer, die sog. Schwefelkammer führt. Geschieht die Destillation rasch, so steigt in der Kammer die Temperatur so hoch, dass der Schwefel darin geschmolzen bleibt. Er wird durch einen am Boden der Kammer befindlichen Ausfluss abgelassen und in hölzerne konische Formen gefüllt und kommt dann als Stangenschwefel (*Sulfur citrinum*) in den Handel. Wird jedoch die Destillation langsam geführt, so ist die hohe Temperatur und die latente Wärme des Schwefeldampfes nicht im Stande, die Temperatur der Kammer über den Schmelzpunkt des Schwefels zu erhöhen, der in die Kammer tretende Schwefeldampf wird dann sogleich zu festem Schwefel condensirt, der als feinstes Pulver auf den Boden fällt und die sog. Schwefelblumen, *Floressulfuris*, *sulfur sublimatum*, bildet.

Man kann den Schwefel auch aus dem Schwefelkies FeS_2 gewinnen. Beim Erhitzen verliert dieser einen Theil des Schwefels, der als Dampf entweicht.

Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelber, spröder, beim Reiben stark elektrisch werdender Körper. Er besitzt einen sehr schwachen, eigenthümlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Schwefelkohlenstoff. Kühlt man den Schwefel auf -50° ab, so wird er fast farblos, erhitzt man ihn dagegen, so schmilzt er zu einer gelben, dünnen Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen sich dunkler färbt und bei etwa 160° braun und zähflüssig wird. Die Zähflüssigkeit des Schwefels beim Erhitzen steigert sich noch bis zu 230° , bei welcher Temperatur man das Gefäss umkehren kann, ohne dass der Schwefel herausfliesst. Von da ab wird er wieder dünnflüssiger, bis er bei 448° siedet und sich in einen bräunlich gelben Dampf verwandelt. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist bei 500° 96 (also dreimal zu gross), erst bei 1000° ist es 32 ($H=1$). Die Destillation des Schwefels muss unter Ausschluss der Luft geschehen.

Der natürlich vorkommende Schwefel bildet glänzende

rhombische Octaëder, welche das spec. Gew. 2.07 besitzen und bei 114.5° schmelzen. Ebenso krystallisirt der Schwefel aus Schwefelkohlenstoff. Wenn man aber eine grössere Menge Schwefel zum Schmelzen erhitzt hat, langsam erkalten lässt, und ehe die ganze Masse erstarrt ist, die starre Decke durchstösst und den im Innern der Masse noch flüssigen Schwefel abgiesst, so beobachtet man den Schwefel im Innern des Kuchens in langen, dünnen, monoklinen Prismen vom spec. Gew. 1.98 krystallisirt, die erst bei 120° schmelzen. Der Schwefel kann also in zwei Formen krystallisirt erhalten werden, er ist dimorph. Der prismatische Schwefel zerfällt allmählig bei gewöhnlicher Temperatur und sein Pulver ist nichts anderes als octaëdrischer Schwefel, ebenso geht der octaëdrische Schwefel kurz vor dem Schmelzen in prismatischen über. Der prismatische Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels octaëdrisch aus.

Der Stangenschwefel ist prismatisch krystallisirt. Wird solcher Schwefel längere Zeit in der warmen Hand gehalten, so knistert er stark und zerfällt, theils weil bei dem schlechten Wärmeleitungsvermögen des Schwefels die Ausdehnung desselben ungleichmässig ist, namentlich aber, weil die Molecüle desselben bei der Neigung, sich bei gew. Temperatur octaëdrisch zu ordnen, gewissermaassen in einem gespannten Zustande, im labilen Gleichgewichte, sich befinden und leicht auseinander fallen.

Wenn man Schwefel bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt und dann in kaltes Wasser giesst, also schnell abkühlt, so wird er nicht sofort fest, sondern verwandelt sich in eine braune, durchsichtige, weiche, knetbare Masse, die allmählig erhärtet. Diese Masse löst sich nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff, ein Theil bleibt in amorphem Zustande ungelöst zurück. Dieser amorphe Schwefel ist eine andere Modification des Schwefels, hat das spec. Gew. 1.95, geht aber durch Erhitzen auf 100° wieder in gewöhnlichen Schwefel über. Die Schwefelblumen bestehen zum Theil aus amorphem, unlöslichen Schwefel.

Wenn Schwefel aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, erscheint er meist als feines, schmutzig weisses Pulver und heisst Schwefelmilch, *Lac sulfuris*, *sulfur praecipitatum*.

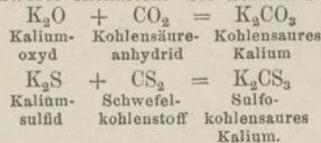
Wird Schwefel an der Luft auf 260° erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer, kaum leuchtender

Flamme zu Schwefligsäureanhydrid SO_2 . Er vereinigt sich mit den Halogenen und mit Phosphor direct und schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit fast allen Metallen beim Erhitzen. Diese Verbindungen heissen Sulfide. Mit Wasserstoff vereinigt er sich nicht direct.

Der Schwefel findet vielfache Anwendung. In der Medicin wird er als Schwefelblumen oder Schwefelmilch verwendet (namentlich gegen Krätze und andere Hautleiden). In der Technik dient er zuweilen noch zur Darstellung der Schwefelsäure, ferner zum Vulcanisiren des Kautschuks, zum Schwefeln des Weins, zur Darstellung der Zündhölzchen, des Schiesspulvers etc.

Die Verbindungen des Schwefels entsprechen meist in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen, der Schwefel tritt in ihnen als zweiwerthiges Element auf und ist auch im Stande den Sauerstoff zu ersetzen. Ausgenommen sind die Schwefelverbindungen des Sauerstoffs selbst, in denen der Schwefel vier-, meist sogar sechswerthig ist.

Diejenigen Verbindungen, welche den Schwefel als zweiwerthiges Element enthalten, besitzen auch ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. So fungiren z. B. die Sulfide mancher Metalle (Kalium, Natrium etc.) als Basen, die Sulfide der Nichtmetalle als Säureanhydride, und es entstehen durch Vereinigung zweier solcher Sulfide Salze, welche ganz analog den eigentlichen Sauerstoffsalzen zusammengesetzt sind, nur dass sie statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten. Sie heissen Sulfosalze. Z. B.



(Beim Arsen, Antimon, Zinn werden wir solche Sulfosalze näher kennen lernen).

1) Verbindungen mit Wasserstoff.

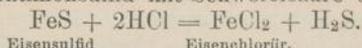
Schwefelwasserstoff H_2S .

Moleculargewicht 34; Volumgewicht 17.

Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur in geringer Menge vor. Er entströmt in manchen vulkanischen Gegenden der Erde und ist in den sog. Schwefelwässern enthalten. Er entsteht, wenn Wasserdampf über siedenden Schwefel geleitet wird neben einer Säure des Schwefels, der Pentathionsäure,

ferner bei der Fäulnis organischer Stoffe (in den Senkgruben), endlich bei der Zersetzung einiger Sulfide durch Säuren.

Er wird dargestellt durch Uebergießen von Eisensulfid oder Antimonsulfid mit Schwefelsäure oder Salzsäure:



Eisensulfid Eisenchlorür.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst unangenehm nach faulen Eiern riechendes Gas, welches durch einen Druck von 15 Atmosphären bei 10° zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann. Er ist entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser: ($\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$). Er ist sehr giftig und wirkt hauptsächlich durch seine Sauerstoff entziehende Kraft.

Wasser löst etwa sein vierfaches Volum H_2S . Diese Lösung, welche den Geruch und die Wirkung des Gases besitzt, wird als sog. Schwefelwasserstoffwasser statt des Gases häufig benutzt. An der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen zersetzt es sich allmähig, indem H_2S durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und freiem Schwefel oxydirt wird, das Schwefelwasserstoffwasser wird trübe. Ebenso wird der Schwefelwasserstoff durch oxydierende Mittel, wie Salpetersäure, zersetzt. Auch Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden und den Schwefel frei machen, und wir haben auf diese Eigenschaft die Methode der Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure sich gründen sehen. Sehr viele Metallverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff in (unlösliche) Sulfide übergeführt. Ebenso verwandelt er die meisten Metalle in der Hitze in Sulfide unter Abscheidung eines ihm gleichen Volums Wasserstoff. Mit glühenden Metalloxyden bildet er Wasser und Sulfide.

Wasserstoffsupersulfid. Es scheidet sich als schwere, ölige, übelriechende Flüssigkeit ab, wenn sog. Calciumpolysulfid in überschüssige Salzsäure gegossen wird.

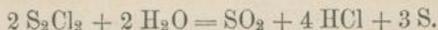
Das Calciumpolysulfid ist ein Gemenge von CaS_2 , CaS_3 und CaS_5 und wird durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhalten.

Das Wasserstoffsupersulfid zersetzt sich allmähig bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 60–70° in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel. Seine Zusammensetzung ist daher nicht genau bekannt. Wahrscheinlich besteht die gelbe Flüssigkeit aus einem Gemenge von H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 und H_2S_5 .

2) Verbindungen mit den Haloiden.

Der Schwefel verbindet sich direct mit Chlor zu S_2Cl_2 , SCl_2 und SCl_4 , mit Brom wahrscheinlich in ähnlichen Verhältnissen, doch sind die Verbindungen nicht in reinem Zustande zu erhalten, ebenso mit Jod.

Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , entsteht, wenn man Chlor über etwas erwärmten Schwefel leitet und die entstandene Flüssigkeit destillirt. Es ist eine bräunlich gelbe, unangenehm und reizend riechende, bei 139° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser sich in Salzsäure, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel zersetzt:



Sie raucht an der Luft. Ihr ähnlich ist das

Schwefelchlorid, SCl_2 , welches durch weitere Chloreinleitung entsteht, sich ebenso durch Wasser zersetzt, aber nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, und das

Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , welches nur bei sehr niederen Temperaturen (-30°) beständig ist und schon bei -20° anfängt, sich in SCl_2 und Cl_2 zu zerlegen. Dagegen ist es in Verbindung mit einigen Metallchloriden, wie Zinnchlorid, Arsen- und Antimonchlorid, beständig.

Schwefel löst sich in Brom in grosser Menge auf. Die entstehende Flüssigkeit riecht dem Chlorschwefel ähnlich.

Schwefel und Jod vereinigen sich unter Wärmeentwicklung, wenn ein Gemenge beider Stoffe gelinde erwärmt wird. Hervorzuheben ist Schwefeljodür, S_2J_2 , *sulfur jodatum*, welches so dargestellt eine schwarzgraue, geschmolzene Masse ist, die durch Wasser sich zersetzt. Es findet in der Medicin gegen Hautkrankheiten Anwendung.

3) Verbindungen mit Sauerstoff.

Nur zwei Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff sind bekannt:

SO_2 Schwefligsäureanhydrid und

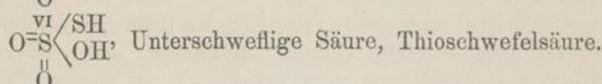
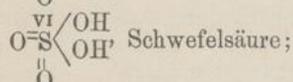
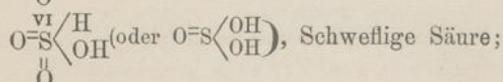
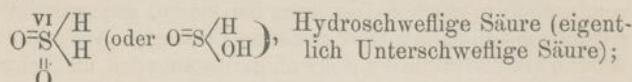
SO_3 Schwefelsäureanhydrid,

von denen in der ersten der Schwefel vierwerthig, in der zweiten sechswerthig auftritt. Dagegen giebt es eine ganze Reihe von Verbindungen zwischen Schwefel, Sauer-

stoff und Wasserstoff, welche sämmtlich Säuren sind, und fast stets den Schwefel als sechswerthiges Element erkennen lassen:

H_2SO_2 Hydroschweflige Säure; H_2SO_3 Schweflige Säure
 $H_2S_2O_3$ Unterschweiflige Säure; H_2SO_4 Schwefelsäure.

Die Constitution dieser Säuren ist wahrscheinlich folgende:

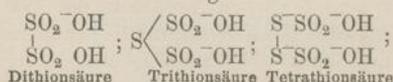


Es wäre somit in diesen Säuren das Schwefelatom zunächst mit 2 Sauerstoffatomen zur zweiwerthigen Gruppe SO_2 verbunden, und die zwei freien Affinitäten des S in der hydroschwefligen Säure durch 2H, in der schwefligen Säure durch ein H und ein OH, in der Schwefelsäure durch zwei OH, und endlich in der unterschweifligen Säure durch ein OH und ein SH neutralisirt.

Ferner giebt es noch eine Reihe von Säuren des Schwefels, welche sämmtlich zwei H und sechs O, aber wechselnde Mengen von Schwefel enthalten und den gemeinsamen Namen Thionsäuren führen:

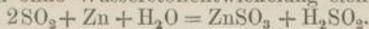
$H_2S_2O_6$ Dithionsäure,
 $H_2S_3O_6$ Trithionsäure,
 $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure.

In diesen Säuren sind zwei SO_2OH Gruppen enthalten, so dass folgende Constitutionsformeln aufgestellt werden können:



Hydroschweflige Säure, H_2SO_2 oder $SO_2 \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, ist in freiem Zustande nur in wässriger Lösung bekannt und entsteht durch

Einwirkung von Zink auf in Wasser gelöstes Schwefligsäureanhydrid, wobei das Zink ohne Wasserstoffentwicklung sich auflöst:



Schwefligsäu-
res
Zink.

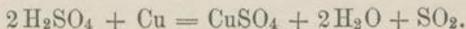
Sie bildet eine orangegelbe, unter Schwefelausscheidung leicht zersetzbare, stark reducirende Lösung, welche Indigo- und Lakmuslösung sofort entfärbt.

Schweflige Säure, H_2SO_3 , ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen (den Sulfiten) bekannt. Wenn sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wird, so zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid.

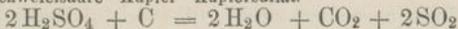
Schwefligsäureanhydrid SO_2

Moleculargewicht 64; Volumgewicht 32.

Das Schwefligsäureanhydrid, zuweilen auch schweflige Säure schlechtweg genannt, bildet sich vorzüglich beim Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelverbindungen, ferner aus der Schwefelsäure durch Erhitzen derselben mit Metallen (mit Kupfer, Silber, Quecksilber etc.) oder mit Kohle:



Schwefelsäure Kupfer Kupfersulfat.



Schwefelsäure Kohle Kohlensäure-
anhydrid.

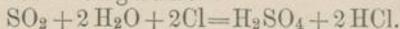
Man stellt das Schwefligsäureanhydrid im Kleinen durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer oder mit Holzkohle dar, in letzterem Falle erhält man es jedoch mit dem gasförmigen Kohlensäureanhydrid (und mit Kohlenoxyd) gemengt.

Es ist ein farbloses, stechend riechendes, zum Husten reizendes Gas, bei -10° oder durch den Druck von zwei Atmosphären bei 0° zur Flüssigkeit condensirbar, welche das spec. Gew. 1.49 besitzt und bei -76° erstarrt. Wasser absorbirt etwa sein 50faches Volumen des Gases und entlässt es vollständig beim Erwärmen. Die Lösung oxydirt sich an der Luft bald zu Schwefelsäure.

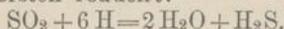
Mit Sauerstoff verbindet sich das Anhydrid unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct, wohl aber, wenn man beide Gase durch eine auf ca. 300° erhitzte und Platin-

schwamm enthaltende Röhre leitet. Es entsteht Schwefelsäureanhydrid SO_3 .

In wässriger Lösung wird es durch Chlor, Brom, Jod in Schwefelsäure übergeführt:

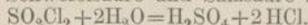


Ebenso wirken sauerstoffhaltige Verbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, welche also oxydirend wirken, wie Salpetersäure, Chromsäure etc., die schweflige Säure wird durch sie zu Schwefelsäure oxydirt, während diese Verbindungen durch das SO_2 reducirt werden. Das Schwefligsäureanhydrid ist daher ein Reductionsmittel, es ist bestrebt, noch Sauerstoff aufzunehmen. Darauf beruht wahrscheinlich sein Vermögen, manche Pflanzenfarben zu bleichen. Auch verhindert es dadurch die Fäulniss. Andererseits wird das Schwefligsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff bis zu Schwefelwasserstoff reducirt:



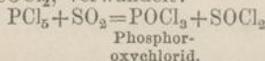
Mit trockenem Chlor vereinigt es sich im Sonnenlicht zu:

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , einer farblosen, erstickend riechenden, an der Luft rauchenden, bei 70° siedenden Flüssigkeit, die durch Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt wird:

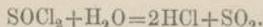


Durch Phosphorpentachlorid PCl_5 wird Schwefligsäureanhydrid in

Chlorthionyl, SOCl_2 , verwandelt:



Eine farblose, stechend riechende, bei 78° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Salzsäure und Schwefligsäureanhydrid zersetzt wird:



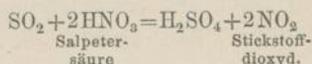
Schwefelsäure H_2SO_4 .

Moleculargewicht 98; Volumgewicht 24.5.

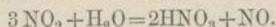
Die Schwefelsäure kommt frei in einigen vulkanischen Gewässern Südamerikas vor. (So enthält das Wasser des Rio Vinagre $\frac{1}{10}$ Proc. an Säure.) In der Form von Salzen ist sie sehr verbreitet, namentlich als Calciumsulfat (Gips), auch als Eisensulfat (Vitriol). Ihre Entstehungsweise aus Schwefligsäureanhydrid ist oben angegeben worden.

Ihre Darstellung im Grossen geschieht auf folgende Weise. Schwefel oder mehr noch Schwefelkies (Eisenbisulfid FeS_2) wird in Oefen verbrannt, das Verbrennungsproduct (SO_2) mit Luft gemischt in grosse aus Bleiplatten zusammengesetzte Räume, Bleikammern, zugleich mit Salpetersäure und Wasserdampf geleitet. Dabei vollzieht sich ein ziemlich complicirter chemischer Process, bei welchem die Salpetersäure fortwährend regenerirt wird, so dass eine kleine Menge Salpetersäure genügt, eine sehr grosse Quantität Schwefelsäure zu erzeugen, und schliesslich der Sauerstoff der Luft es ist, welcher zur Oxydation des Schwefligsäureanhydrids verwendet wird.

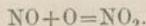
Im Beginn der Reaction wird nämlich das Schwefligsäureanhydrid durch die Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, während zugleich Stickstoffdioxyd oder sogenannte Untersalpetersäure entsteht:



Das Stickstoffdioxyd wird jedoch durch Wasser (und dieses wird in Form von Dampf in die Bleikammern geleitet), in Salpetersäure und Stickstoffoxyd NO zerlegt:



Die so entstandene Salpetersäure wirkt wieder auf Schwefligsäureanhydrid, das Stickstoffoxyd dagegen vereinigt sich mit Sauerstoff, der in der Luft den Bleikammern zugeführt wird, zu Stickstoffdioxyd:



Das nun entstandene Stickstoffdioxyd findet wieder Wasserdampf zur Zersetzung in Salpetersäure und Stickstoffoxyd vor, und dieses wieder Sauerstoff, so dass fortwährend Salpetersäure (durch den Sauerstoff der Luft und den Wasserdampf) neu gebildet wird und auf immer neue Mengen SO_2 einwirken kann.

Die in den Bleikammern gewonnene Säure, Kammersäure, enthält etwa 40 Proc. Wasser und 60 Proc. H_2SO_4 und besitzt das spec. Gew. 1.5. Sie wird durch Erhitzen in offenen Bleipfannen concentrirt, bis sie aus etwa 20 Proc. Wasser und 80 Proc. Schwefelsäure besteht, alsdann in einem Platin-kessel oder in Glasballons möglichst concentrirt. Sie hat alsdann das spec. Gewicht 1.83, enthält nur noch 8 Proc. Wasser und führt den Namen rohe oder englische Schwefelsäure.

Diese rohe Schwefelsäure ist stets durch Bleisulfat, häufig durch arsenige Säure und Arsensäure, durch Salpetersäure etc. verunreinigt. Namentlich die Arsenverbindungen müssen bei der Anwendung der Schwefelsäure zu verschiedenen Zwecken (z. B. in der Medicin) entfernt werden, was durch Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure (durch Zusatz von etwas übermangansaurem Kalium) und nachheriger Destillation geschieht.

Durch Destillation, wobei das erste Drittel, in welchem die vergasbaren Verunreinigungen sich ansammeln, für sich aufgefangen wird, erhält man die fast reine Schwefelsäure, welche nur 1.5 Proc. Wasser enthält, und reine, destillirte Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum*, heisst. Aus dieser scheiden sich bei sehr niederer Temperatur Krystalle aus, welche bei 10.5° schmelzen und wasserfreie Schwefelsäure sind.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat bei 0° das spec. Gew. 1.854, bei 12° 1.842; beim Erhitzen zersetzt sie sich zum kleinen Theil in Wasser und Schwefelsäureanhydrid (etwa 3 Proc.) und destillirt bei 325° . Das Destillat enthält wieder 1.5 Proc. H_2O .

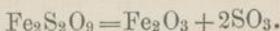
Die englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum*, stellt eine dicke, ölige Flüssigkeit vor, welche bei 0° grosse, durchsichtige, farblose, prismatische Krystalle absetzt, die die Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$ besitzen, während sie selbst in die Säure mit 1.5 Proc. Wassergehalt übergeht. Sie zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und wird daher als Mittel zum Trocknen von Gasen benutzt. Ihre Neigung Wasser anzuziehen ist so gross, dass sie viele organische Stoffe, z. B. Gewebe, zerstört, indem sie in denselben den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser sich vereinigen lässt, so dass Kohle zurückbleibt. Sie wirkt also verkohlend auf Gewebe. Beim Mischen mit Wasser erhitzt sie sich sehr stark (so dass stets die Schwefelsäure in dünnem Strahle in das Wasser gegossen werden muss, nie umgekehrt), und ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich.

Sie findet in concentrirtem Zustande in der Medicin als Aetzmittel sehr beschränkte Anwendung, mehr in verdünntem Zustande (1 Th. Säure auf 250—500 Th. Wasser), bei typhösen Krankheiten, Hautleiden etc. Dagegen wird sie in den Gewerben in sehr grossen Mengen verwendet, namentlich zur Darstellung der Soda.

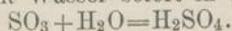
Sie ist eine sehr starke Säure, löst fast alle Metalle

unter Bildung von Sulfaten auf, scheidet die meisten Säuren aus ihren Salzen aus (vergl. Salzsäure), und bildet, da sie zwei Atome vertretbaren Wasserstoffs besitzt, zwei Reihen von Salzen.

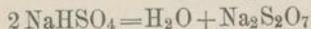
In früheren Zeiten hat man die Schwefelsäure in der Weise dargestellt, dass man wasserfreien und durch Erhitzen an der Luft oxydirten Eisenvitriol (Eisenoxydsulfat $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$) stark erhitzte und die entweichenden Dämpfe in wenig Wasser auffing. Der oxydirte Eisenvitriol zersetzt sich nämlich beim Glühen in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid:



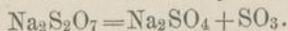
Das Schwefelsäureanhydrid verwandelt sich aber beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Schwefelsäure:



Bei dieser Darstellungsmethode wurde aber so wenig Wasser genommen, dass seine Menge nicht hinreichte, um alles Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure überzuführen, man erhielt eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure, eine ölige Flüssigkeit, welche an der Luft rauchte und daher rauchende Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum fumans*, oder nach dem Orte, in welchem sie vorzugsweise bereitet wurde, *Nordhäuser Vitriolöl* genannt wurde. Sie wird (besonders zum Auflösen von Indigo und zur Darstellung mancher Anilinfarbstoffe) noch jetzt dargestellt, indem man primäres Natriumsulfat NaHSO_4 zuerst schwach erhitzt, wobei dasselbe unter Abspaltung von Wasser in pyroschwefelsaures Natrium übergeht:



und dieses dann stark glüht, wodurch es sich in neutrales Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrid spaltet:



Die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids leitet man in concentrirte Schwefelsäure. Beim Abkühlen scheiden sich aus der rauchenden Schwefelsäure Krystalle ab, welche aus einem Mol. H_2SO_4 und 1 Mol. SO_3 bestehen, also $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$, oder vielmehr, da es in niedriger Temperatur eine bestimmte chemische Verbindung ist: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Pyroschwefelsäure

genannt. Ihre Constitution ist $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ (Sie ist dem-

nach eine anhydrische Säure, s. S. 51.) Die Krystalle der Pyroschwefelsäure sind farblos und durchsichtig und schmelzen bei 35° . Beim Erwärmen zerfallen sie in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Die Pyroschwefelsäure zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und verwandelt sich in gewöhnliche Schwefelsäure. Beständiger als die Säure selbst sind ihre Salze.

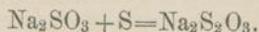
Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , wird durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure gewonnen und stellt lange, farblose, seidenglänzende Prismen dar, welche bei 25° schmelzen und bei 36° sieden. Es zieht mit grosser Begierde die Feuchtigkeit der Luft an und verbindet sich in Wasser geworfen unter heftigem Zischen mit demselben zu Schwefelsäure. Es raucht sehr stark an der Luft, was daher rührt, dass das leicht flüchtige Anhydrid verdampft, als Gas mit dem in der Luft enthaltenen Wasser sich verbindet und damit die hoch siedende Schwefelsäure erzeugt, welche sich zu kleinen Bläschen sofort verdichtet.

Trotz des grossen Vereinigungstrebens des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser bei gew. Temp. kann die Schwefelsäure im Dampfzustande als solche nicht bestehen, sondern zerfällt in SO_3 und H_2O , die beide beim Abkühlen sich wieder zu H_2SO_4 vereinigen. Daher kommt es, dass das Mol. der Schwefelsäure als Dampf vier Volume erfüllt (vergl. oben).

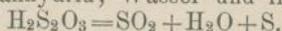
Das Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direct mit Salzsäure zu der Verbindung SO_3HCl oder $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ Sulfuryloxychlorid, einer an der Luft rauchenden, bei 158° siedenden und durch Wasser zersetzbaren Flüssigkeit.

Durch Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlorschwefel entsteht das Pyroschwefelsäurechlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ oder $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ eine schwere, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. In beiden Verbindungen ist Hydroxyl durch Chlor ersetzt.

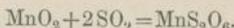
Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Natriumsalz entsteht durch Kochen des schwefligsauren Natriums mit Schwefel:



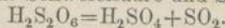
Die Säure selbst zerfällt im Augenblick ihres Entstehens in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und freien Schwefel:



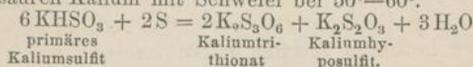
Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, entsteht als Mangansalz durch Einwirkung von Braunstein auf Schwefligsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser:



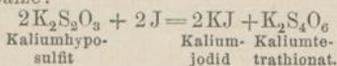
Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt und zerfällt in concentrirtem Zustande in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:



Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz entsteht beim Digeriren von primärem schwefligsauren Kalium mit Schwefel bei $50^\circ-60^\circ$.



Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, in freiem Zustande ebenfalls nicht bekannt, entsteht durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze:



und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefligsäureanhydrid.

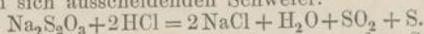
Alle Säuren des Schwefels sind zweiwerthig und bilden zwei Reihen von Salzen, saure oder primäre, und neutrale oder secundäre.

Die wichtigsten Verbindungen des Schwefels werden nach folgenden Methoden erkannt:

I. Schwefelverbindungen oder Sulfide. Sie entwickeln meist auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff, welcher sowohl an seinem charakteristischen Geruch als auch daran zu erkennen ist, dass ein mit Bleinitratlösung angefeuchtetes Stück Filtrirpapier, welches über die Flüssigkeit gehalten wird, sich schwärzt. Die wenigen Sulfide, welche durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden, können durch Salpetersäure oder Königswasser (s. bei Salpetersäure) in Sulfate übergeführt und in diesen als Schwefelsäure nachgewiesen werden.

II. Unterschwefligsäureverbindungen oder Hypo-sulfite. Sie werden alle durch Salzsäure zersetzt in Schweflig-

säureanhydrid, welches entweicht und an seinem Geruch erkannt wird, und in sich ausscheidenden Schwefel:



III. Schwefligsäureverbindungen oder Sulfite. Sie entwickeln alle auf Zusatz von Salzsäure Schwefligsäureanhydrid, welches vornehmlich an seinem Geruch zu erkennen ist. Ferner gehen sie durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser etc., in Sulfate über, in welchen alsdann die Schwefelsäure leicht nachzuweisen ist. Endlich liefern sie beim Erhitzen Sulfate und Sulfide, oder sie verwandeln sich unter Schwefligsäureanhydridentwicklung in die Metalloxyde.

IV. Schwefelsäureverbindungen oder Sulfate werden, wenn sie löslich sind, daran erkannt, dass sie mit Barium- oder Bleisalzlösungen weisse Fällungen erzeugen. Sind sie unlöslich, so können sie durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser in lösliches Natriumsulfat übergeführt werden, in welchem alsdann die Schwefelsäure nach der eben bezeichneten Methode nachgewiesen werden kann.

Selen Se.

Atomgewicht 79.4. Moleculargewicht 158.8.

Das Selen ist in allen seinen Verbindungen dem Schwefel sehr ähnlich. Es kommt selten und nur als untergeordneter Begleiter des Schwefels in manchen Kiesen vor.

Es wird aus dem Absatz der Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken, dem Selen Schlamm gewonnen, indem man diesen mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, die so gebildete unreine selenige Säure nach Entfernung der Salpetersäure (durch Abdampfen) mit concentrirter Salzsäure versetzt und durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid zu Selen reducirt, welches als rothes Pulver niederfällt.

Das Selen kann wie der Schwefel in mehreren Modificationen erhalten werden. Das rothe Pulver, welches man bei der Reduction der selenigen Säure erhält, ballt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem schwarzen Kuchen zusammen. Das geschmolzene und rasch erkaltete Selen ist amorph, schwarz und spröde und hat das spec. Gew. 4.28. Wird es auf 96° erhitzt, so steigt plötzlich seine Temperatur sehr bedeutend (zuweilen über 200°), und nun hat es sein Aussehen ganz verändert, es ist eisengrau, krystallinisch, hat einen körnigen Bruch und das spec. Gew. 4.5. Das Selen

schmilzt bei 217° und siedet bei etwa 700°. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Verbreitung eines an Rettig erinnernden Geruchs zu Selenigsäureanhydrid SeO_2 .

Es wurde 1817 von Berzelius entdeckt.

Verbindungen des Selens.

Selenwasserstoff, H_2Se , entsteht, wenn Wasserstoff über zum Sieden erhitztes Selen geleitet, oder wenn Selen-eisen, FeSe mit Salzsäure zersetzt wird. Er gleicht in jeder Beziehung dem Schwefelwasserstoff, ist gasförmig, riecht noch widerlicher als dieser und ist ein äusserst heftiges Gift.

Selenchlorür, Se_2Cl_2 , gleicht dem Schwefelchlorür.

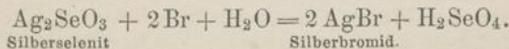
Selentetrachlorid, SeCl_4 , weisse Nadeln.

Selenbromür, Se_2Br_2 , und Selentetrabromid, SeBr_4 , ersteres Flüssigkeit, letzteres fest, orangeroth.

Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Selenige Säure, H_2SeO_3 , entsteht beim Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure oder durch Auflösen des Anhydrids in Wasser. Sie stellt farblose, säulenförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, welche durch Erhitzen in das Anhydrid, SeO_2 , und in Wasser zerfallen. Sie wird leicht zu Selen reducirt, so durch Schwefligsäureanhydrid, durch Metalle, ja schon durch den Staub der Luft, der sie roth färbt. Ihr Anhydrid, SeO_2 , entsteht beim Verbrennen des Selens an der Luft und bildet lange, vierseitige Prismen, die ohne zu schmelzen sublimiren und in Wasser unter Bildung von seleniger Säure löslich sind.

Selensäure, H_2SeO_4 , ist in völlig wasserfreiem Zustande unbekannt. In wässriger Lösung wird sie erhalten, wenn man selenigsaures Silber in Wasser suspendirt und mit Brom zersetzt:



Das Silberbromid ist in Wasser völlig unlöslich, man hat daher bei vorsichtiger Zersetzung nur eine Lösung von Selensäure, die man durch Abdampfen concentriren kann. Sie stellt dann eine ölige, der concentrirten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit dar, welche das spec. Gew. 2.62 besitzt

und etwa 95 Proc. wasserfreie Säure enthält. Wird sie über 280° erhitzt, so zerfällt sie in Sauerstoff, Wasser und Selenigsäureanhydrid; ebenso wird sie durch Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt, dagegen wird sie von Schwefelwasserstoff und von Schwefligsäureanhydrid nicht verändert.

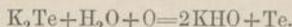
Die Säuren des Selens sind wie die des Schwefels zweierthig.

T e l l u r Te.

Atomgewicht 128. Moleculargewicht unbekannt.

Das Tellur ist noch seltener als das Selen. Es kommt gediegen vor, ferner in Verbindung mit Gold und Silber (im Schriftez) und mit Wismuth (Tetradymit).

Es wird aus dem Tellurwismuth dargestellt. Dieses wird mit Kaliumcarbonat und Kohle im verdeckten Tiegel geschmolzen, wobei Tellurkalium entsteht. Das Tellurkalium wird mit Wasser ausgezogen und das Filtrat an der Luft stehen gelassen, wodurch das Tellurkalium sich zu Tellur, welches niederfällt, und Kaliumhydrat zersetzt:



Das Tellur ist weiss, metallisch glänzend, in Rhomboëdern krystallisirend. Es hat das spec. Gew. 6.26, schmilzt bei etwa 500° und destillirt in sehr hoher Temperatur. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Tellurigsäureanhydrid TeO_2 .

Das Tellur ist 1798 von Klaproth entdeckt worden.

Als Verbindungen des Tellurs sind bekannt:

Tellurwasserstoff, H_2Te , aus Tellureisen und Salzsäure zu erhalten. Ein dem Schwefelwasserstoff vollständig ähnliches Gas.

Tellurchlorid, $TeCl_2$, Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$.

Tellurbromid, $TeBr_2$, und Tellurtetrabromid, $TeBr_4$, aus Tellur und Chlor resp. Brom zu erhalten.

Tellurige Säure, H_2TeO_3 , durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure zu erhalten; weiss, amorph, in Wasser schwer löslicher, schon beim Trocknen in Anhydrid und Wasser zerfallender Körper. Durch SO_2 zu metallischem Tellur reducirt. Das Anhydrid, TeO_2 , welches durch Verbrennen von Tellur erhalten wird, bildet kleine Octaëder, die in Wasser fast unlöslich sind.

Tellursäure, H_2TeO_4 , krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen Säulen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei stärkerem Erhitzen in das Anhydrid, TeO_3 übergehen und in der

Rothgluth sich in Tellurigsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzen. Die Tellursäure wird durch heisse Säure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reducirt.

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur bilden wieder eine zusammenhängende Gruppe, in welcher namentlich die drei letzten Glieder eng mit einander verknüpft sind. Ein Gleiches haben wir bei den Halogenen kennen gelernt, auch dort waren Chlor, Brom, Jod näher unter einander verwandt als mit dem Fluor. Ferner sehen wir auch bei dieser zweiten Gruppe mit steigendem Atomgewicht eine Verminderung der Flüchtigkeit und ein Steigen des spec. Gewichts, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

Fluor = 19, Gas;
 Chlor = 35.5, Gas; bei -40° flüssig.
 Brom = 80, flüssig; siedet bei 63° ; spec. Gew. 3.0 (Wasser=1).
 Jod = 127, fest; schmilzt bei 107° ; siedet bei ca. 200° ; spec. Gew. 4.96.
 Sauerstoff = 16, Gas;
 Schwefel = 32, fest; schmilzt bei 114° ; siedet bei 420° ; spec. Gew. 2.07
 Selen = 79.4, fest; schmilzt bei 217° ; siedet bei 700° ; spec. Gew. 4.5.
 Tellur = 128, fest; schmilzt bei 500° ; siedet bei Weissgluth; spec. Gew. 6.2.

Mit Ausnahme des Sauerstoffs, welcher stets zweiwerthig auftritt, zeigen die Elemente dieser Gruppe den verschiedenen anderen Elementen gegenüber eine wechselnde Valenz. Dem Wasserstoff (und allen Metallen) gegenüber sind sie nur zweiwerthig, den Halogenen (Cl, Br, J) gegenüber zwei- und vierwerthig, dem Sauerstoff gegenüber meist sechswerthig, nur in einer Verbindung (SO_2 , SeO_2 , TeO_2) vierwerthig.

Die Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist beim Sauerstoff am grössten, weshalb der Sauerstoff der Luft die Verbindungen H_2S , H_2Se , H_2Te zu zersetzen vermag, bei den anderen drei Elementen scheint die Verwandtschaft zum Wasserstoff vom Schwefel zum Tellur zu steigen. Dagegen ist die Affinität zum Sauerstoff beim Schwefel am grössten, daher die Sauerstoffverbindungen desselben am stabilsten erscheinen. (SO_2 reducirt SeO_2 und TeO_2 bei Gegenwart von Wasser, um in H_2SO_4 überzugehen.)

Die Elemente S, Se, Te können sich auch miteinander verbinden, diese Verbindungen sind jedoch sehr wenig charakteristisch und noch weniger stabil, zerfallen schon nach kurzer Zeit in ihre Bestandtheile, wir haben sie daher gar nicht erwähnt.

Stickstoff N.

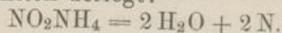
Atomgewicht 14. Moleculargewicht 28.

Der Stickstoff oder Nitrogenium ist das erste und wichtigste Glied der dreiwertigen Metalloide, welche alle zugleich fünfwerthig auftreten können.

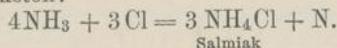
Der Stickstoff kommt in freiem Zustande in unendlichen Mengen vor, er bildet den Hauptbestandtheil unserer Atmosphäre und beträgt etwa $\frac{4}{5}$ von ihr. In Verbindung mit anderen Elementen kommt er als Ammoniak und salpetersaure Salze zwar verbreitet, aber in nicht zu grosser Menge vor. Endlich ist er ein Bestandtheil der pflanzlichen und thierischen Stoffe und spielt im organischen Leben der Natur eine wichtige Rolle.

Er kann nach verschiedenen Methoden rein dargestellt werden; 1) aus der Luft: durch Wegnahme des Sauerstoffs derselben. Wenn man in einem abgeschlossenen Volumen Luft, z. B. unter einer durch Wasser abgeschlossenen Glasglocke, ein Stückchen feuchten Phosphor liegen lässt, so verbindet sich der Phosphor mit dem Sauerstoff und es bleibt reiner Stickstoff zurück. Ebenso bleibt reiner Stickstoff zurück, wenn man mit Kalilauge versetzte sogenannte Pyrogallussäure (eine organische Substanz, welche bei Gegenwart von Basen mit grösster Begierde Sauerstoff anzieht und sich mit ihm verbindet), in ein abgeschlossenes Luftvolumen bringt. Endlich wird, wenn man einen langsamen Luftstrom über glühendes Eisen oder Kupfer leitet, der Sauerstoff der Luft zur Oxydation dieser Metalle verwendet, und man erhält Stickstoff.

Der Stickstoff kann ferner erhalten werden 2) durch Kochen einer Lösung des salptrigsuren Ammoniums, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_4$ (s. später), wobei sich dieses Salz geradeauf in Wasser und Stickstoff zerlegt:



Endlich erhält man Stickstoff 3) durch Einleiten von Chlor in wässriges Ammoniak, wobei man Sorge tragen muss, dass stets ein grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sei. Dabei bildet sich eine Verbindung von Salzsäure und Ammoniak, Chlorammonium oder Salmiak genannt, und freier Stickstoff:



Salmiak

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches nicht brennbar ist, die Verbrennung auch nicht unterhält, daher eine Flamme erlöschen macht. Er ist nur daran zu erkennen, dass ihm jede positive Eigenschaft der anderen Gase abgeht. Er wird von Wasser in sehr geringer Quantität absorbiert (1000 Vol. Wasser absorbiren 15 Vol. des Gases).

Der Stickstoff ist das inactivste aller Elemente, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem anderen Elemente direct, in der Rothgluth nur mit sehr wenigen (mit Bor, Titan, Silicium, Magnesium, und mit Kohlenstoff bei Gegenwart von Kalium oder Natrium).

Er ist nicht giftig, da er aber die Verbrennung zu unterhalten nicht im Stande ist, vermag er auch nicht das Leben zu unterhalten, man erstickt in dem reinen Gase. Daher ist auch sein deutscher Name abgeleitet.

Lavoisier nannte ihn Azote (von ζωή Leben mit *a privativum*) und sein chemisches Zeichen ist daher in Frankreich zuweilen Az. Sein lateinischer Name ist von der wichtigsten Stickstoffverbindung abgeleitet, Nitrum Salpeter und γεννάω ich erzeuge.

Unsere Atmosphäre, die unsere Erde umgebende Luft-hülle, ist keine Verbindung, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, nebst geringen Quantitäten anderer Stoffe, wie Wasserdampf, Kohlensäure, Spuren von salpetrigsaurem Ammonium etc. Sie enthält in 100 Volumen durchschnittlich

78.35 Vol. Stickstoff
20.77 Vol. Sauerstoff
0.84 Vol. Wasserdampf
0.04 Vol. Kohlensäure.

Der Wasserdampf ist in der Luft in ausserordentlich wechselnden Mengen enthalten und giebt Veranlassung zur Entstehung von Wolken, Thau und Regen. Er gelangt durch die Verdunstung des Wassers der Meere und Flüsse in die

Atmosphäre, ist seiner Quantität nach von der Temperatur abhängig und erreicht ein Maximum, wenn seine Spannkraft so gross ist, als die auf Seite 81 für die betreffende Temperatur angeführte Zahl beträgt. In den seltensten Fällen ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt. Eine Ausscheidung desselben in Form von Wasser findet vorzugsweise dann statt, wenn ein warmer Luftstrom mit einem kalten zusammenstreffen.

Angenommen, ein Luftstrom von 25°, welcher mit Wasserdampf fast gesättigt ist, treffe mit einem von 10° zusammen. Dadurch soll seine Temperatur auf 12° abgekühlt werden. Nun kann in dem warmen Luftstrom Wasserdampf bis zur Tension 23.5 Mm. enthalten sein, bei 12° jedoch nur bis zur Tension von 10.46. Es muss daher aller Wasserdampf, welcher über dieses Maass hinaus in der Luft vorhanden ist, zu Wasser verdichtet werden und niederfallen.

Die Atmosphäre übt auf die Erdoberfläche einen Druck aus, welcher durch das Barometer gemessen wird. Auf dem Meeresspiegel ist dieser Druck gleich 760 Mm. Der Druck auf ein Quadratcentimeter beträgt, da ein Cubikcentimeter Quecksilber 13.596 Grm. wiegt, $13,596 \times 76 = 1033.3$ Grm. Ein Cubikcentimeter Luft wiegt 0.00129 Grm., also würde eine Luftsäule von $\frac{1033.3}{0.00129}$ Centimetern oder

etwa 8000 Metern Höhe einer Quecksilbersäule von der Höhe des Barometers das Gleichgewicht halten, oder wenn die Luft überall bei gleichem Volumen dasselbe Gewicht besässe, d. h. wenn sie in den oberen Schichten ebenso dicht wäre, wie in den unteren, so würde ihre Höhe etwas mehr als eine deutsche Meile betragen. Wir wissen aber, dass die Luft nicht überall gleich dicht ist und nicht sein kann, weil die oberen Luftschichten auf die unteren drücken und sie zusammenpressen, sie muss in den oberen Regionen dünner und deshalb höher als eine Meile sein. In der Höhe von einer Meile ist die Luft etwa 4 mal so dünn als auf der Erdoberfläche, und in der Höhe von 10 Meilen muss sie so dünn sein, dass wir hier die Grenze der Atmosphäre setzen können.

Die Luft besteht, wie oben gesagt, aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, nicht aus einer Verbindung beider. Beweise dafür sind ausser der leichten Entziehbarkeit des Sauerstoffs aus der Luft (z. B. durch Phosphor) noch folgende. Lässt man Luft in einen luftleeren Raum durch eine dünne Kautschukplatte treten, so dringt der Sauerstoff leichter hindurch als der Stickstoff, und man erhält ein Gemenge von 2 Vol. Sauerstoff und drei Vol. Stickstoff, welches noch im Stande ist, vermöge seines hohen Sauerstoffgehalts einen glimmenden Spahn zu entzünden. Wäre die Luft eine chemische Verbindung, so müsste diese durch die Kautschukplatte dringen, und in dem vorher luftleeren Raum dasselbe Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff statthaben, wie in der Luft.

Ferner ist die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser grösser als die des Stickstoffs. 1000 Vol. Wasser absorbiren 37 Vol. Sauerstoff und 15 Vol. Stickstoff. Wenn Wasser daher mit einem Gemenge von $\frac{1}{5}$ Vol. Sauerstoff und $\frac{4}{5}$ Vol. Stickstoff längere Zeit in Berührung bleibt, so wird es $\frac{1}{5} \times 37$ Vol. Sauerstoff und $\frac{4}{5} \times 15$ Vol. Stickstoff absorbiren, das heisst 7.4 Theile Sauerstoff und 12 Theile Stickstoff, oder auf 1 Vol. Sauerstoff 1.62 Vol. Stickstoff. Das an der Luft offen stehende Wasser (z. B. der Flüsse und Seen) absorbirt Luft, und in dieser ist in der That ein anderes Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff, und zwar kommen auf je 1 Vol. O 1.84 Vol. N.

Endlich erhält man durch Mischen von Sauerstoff und Stickstoff im Volumenverhältniss 1 : 4 ein Gasgemenge, welches sich in nichts von der atmosphärischen Luft unterscheidet.

Die Zusammensetzung der Luft ermittelt man in der Weise, dass man 1) um die Feuchtigkeit zu bestimmen, eine ziemlich grosse, genau gemessene Quantität, etwa 10 Liter, durch eine Röhre mit trockenem Calciumchlorid oder durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Beide absorbiren den Wasserdampf mit grosser Begierde, und wenn man die Chlorcalciumröhre oder das Gefäss mit der Schwefelsäure vor und nach dem Versuche wägt, so giebt die Gewichts-differenz die Menge der in dem bestimmten Luftquantum enthaltenen Feuchtigkeit an.

2) um den Kohlensäuregehalt zu ermitteln, leitet man eine noch grössere, aber genau bestimmte Luftmenge, etwa 50 Liter, durch ein Gefäss mit einer Lösung von Kaliumhydrat, welches alle Kohlensäure aufnimmt. Der Apparat, vorher und nachher gewogen, zeigt in seiner Gewichtszunahme die Menge der Kohlensäure an.

3) um den Sauerstoff und Stickstoff zu bestimmen, leitet man eine kleine Quantität (20 Ccm.) von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreiter Luft in die in Fig. 3 (S. 6) schon abgebildete zweischenklige Röhre, lässt Wasserstoff (etwas mehr als die Hälfte des Luftvolumens beträgt) hinzutreten und dann den elektrischen Funken durchschlagen. Aller Sauerstoff vereinigt sich mit Wasserstoff zu Wasser, welches sich verdichtet, und aus dem zurückbleibenden Volum des Gasgemenges kann man die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs berechnen. Angenommen, man habe zu den 20 Ccm. Luft 15 Ccm. Wasserstoff hinzutreten lassen, so dass man nun 35 Ccm. hätte, nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens seien noch 23 Ccm. übrig, so sind von den 35 Ccm. des Gasgemenges 12 Ccm. zur Wasserbildung verwendet worden. Wir wissen aber, dass diese 12 Ccm. aus 8 Ccm. H und 4 Ccm. O bestanden haben müssen (2 Vol. H + 1 Vol. O.), folglich sind von den 15 Ccm. angewendeten Wasserstoffs 8 Ccm. verwendet worden, es sind noch 7 Ccm. Wasserstoff in dem Gasgemenge nach der Reaction enthalten. Die 7 Ccm. H von den 23 Ccm. abgezogen geben 16 Ccm. für den Stickstoff. In den 20 Ccm. Luft waren demnach enthalten 16 Ccm. Stickstoff und 4 Ccm. Sauerstoff.

Die Luft enthält auch die Keime und Samen niederer, meist mikroskopischer Pflanzen und Thiere, und wenn diese einen geeigneten Boden finden, z. B. unsere Nahrungsstoffe, so entwickeln sie sich und veranlassen die Bildung von Schimmel etc. Solche Keime und Samen sind wahrscheinlich auch bei Epidemien und epizootischen Krankheiten die Ursache der Verbreitung derselben. Luft, welche durch Hitze (Leiten durch glühende Röhren) oder durch concentrirte Schwefelsäure, oder auch durch Filtration durch Baumwolle von allen solchen Organismen befreit worden ist, ist unfähig, eine Schimmelbildung herbeizuführen. Schon durch Erwärmen auf 100° werden diese Organismen in der Luft zerstört, und darauf beruht das Conserviren von Fleisch, Früchten etc. in Büchsen, welche man luftdicht verschlossen und dann auf 100° erhitzt hat.

Verbindungen des Stickstoffs.

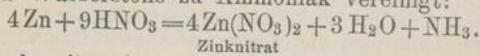
1) Mit Wasserstoff. Der Stickstoff vereinigt sich nicht direct mit Wasserstoff, wenn aber beide Elemente im *status nascens* mit einander zusammentreffen, so entsteht das

Ammoniak NH_3 .

Moleculargew. 17; Volumgew. 8.5.

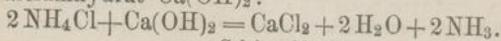
Das Ammoniak kommt in geringer Menge mit Säuren verbunden in der Natur vor. Als salpetrigsaures Salz ist es spurenweis in der Atmosphäre enthalten, als Carbonat tritt es bei der Fäulniss und beim starken Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe auf.

Es entsteht beim Auflösen von Zink in Salpetersäure, oder beim Digeriren von Zink mit einer Lösung von Salpeter und Kaliumhydrat. Bei diesem Prozesse wird durch den Wasserstoff, welcher entsteht, die Salpetersäure bis zum Stickstoff reducirt, der sich mit einer anderen Menge entstehenden Wasserstoffs zu Ammoniak vereinigt:

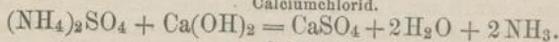


Zinknitrat

Man bereitet Ammoniak durch Erhitzen des Salmiaks, NH_4Cl , oder des Ammoniumsulfats $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit gelöschem Kalk, Calciumhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Calciumchlorid.



Calciumsulfat.

Gegenwärtig gewinnt man alles Ammoniak aus dem bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (zur Leuchtgasbereitung) entstehenden kohlen-sauren Ammonium. Das sogenannte Gaswasser, welches ca. 2 Proc. Ammoniak (als Salz) enthält, wird mit gelöschem

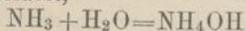
Kalk gemischt, zum Kochen erhitzt und dadurch das Ammoniak ausgetrieben und in Wasser aufgefangen.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von charakteristischem, stechendem Geruch, welches durch einen Druck von 4.5 Atmosphären bei 0° oder 7 Atmosphären bei 16° zu einer bei -40° siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Unter -75° ist es fest. Es wird durch sehr hohe Temperatur, wenn man z. B. den electrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt, in seine Bestandtheile zerlegt. Es unterhält nicht die Verbrennung, eine brennende Kerze erlischt im Gase. An der Luft ist es nicht brennbar, aber in reinem Sauerstoff lässt es sich entzünden und brennt mit weisslich blauer Flamme. Seine Verbrennungsproducte sind Wasser und Stickstoff.

Das Ammoniak wird von Wasser in ausserordentlicher Menge absorbirt, bei 0° löst ein Vol. Wasser 1000 Vol., bei gewöhnlicher Temperatur 600 Vol. des Gases. Das Wasser vergrößert durch Aufnahme von Ammoniak beträchtlich sein Volum und wird specifisch leichter, so dass das spec. Gew. einer bei 14° gesättigten Ammoniaklösung nur 0.8976 beträgt, bei einem Gehalt von 30 Proc. Ammoniakgas. Bei seiner Darstellung im Grossen wird das Ammoniakgas in Wasser geleitet und kommt als wässeriges Ammoniak oder Salmiakgeist in den Handel, welche Lösung den Geruch des Gases besitzt und beim Erwärmen es vollständig entlässt. Diese Ammoniakflüssigkeit besitzt gewöhnlich das spec. Gew. 0.9 und enthält circa 29 Proc. gasförmigen Ammoniaks. Die Ammoniakflüssigkeit der Apotheken, *Liquor ammonii caustici*, besitzt jedoch das spec. Gew. 0.96 und enthält nur 10 Proc. Ammoniak. Das Ammoniakgas bläut geröthetes Lakmuspapier bei Gegenwart von Feuchtigkeit und ist eine starke Base. Es verbindet sich direct mit den Säuren und bildet Salze, welche denen des Kaliums sehr ähnlich sind, z. B. $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$. Man hat daher, um die Aehnlichkeit dieser Salze mit denen des Kaliums auch in der Schreibweise hervorzuheben, angenommen, dass in ihnen die Atomgruppe NH_4 wie ein Element fungire, und hat diese Gruppe Ammonium genannt, z. B.:

NH_4Cl , Ammoniumchlorid; KCl , Kaliumchlorid,
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammoniumsulfat; K_2SO_4 , Kaliumsulfat,
(entstanden aus $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)

und die wässrige Lösung als Lösung des Ammoniumhydrats aufgefasst,



NH_4OH Ammoniumhydrat, KOH Kaliumhydrat.

Wir werden später bei Besprechung der Metalle die Ammoniumverbindungen näher kennen lernen und ihre Analogie mit den Kaliumverbindungen deutlich hervortreten sehen.

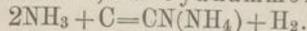
Kommt Ammoniak mit den Dämpfen von Säuren zusammen, so bilden sich starke Nebel. Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung in Stickstoff und Salmiak zerlegt:



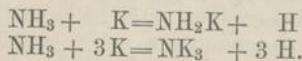
Darauf beruht ja eine Darstellungsmethode des Stickstoffs. Wenn das Chlor im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht eine Verbindung des Stickstoffs mit Chlor, der Chlorstickstoff, welcher äusserst explosiv ist.

Um die Entstehung dieses sehr gefährlichen Körpers zu vermeiden, ist es, wie oben bereits angegeben ist, bei der Darstellung von Stickstoff aus Ammoniak mittelst Chlor nothwendig, dass man nur so lange Chlor in Ammoniakflüssigkeit leitet, als man von dem Vorhandensein einer grösseren Quantität freien Ammoniaks noch überzeugt ist.

Wird Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, so wird es zersetzt, es bildet sich eine kohlenstoffhaltige Verbindung des Ammoniums, das Cyanammonium $\text{CN}(\text{NH}_4)$:



Ueber schmelzendes Kalium geleitet, zersetzt es sich unter Wasserstoffentwicklung in eine Stickstoffverbindung des Kaliums:



Mit glühenden Metalloxyden bildet das Ammoniak Wasser und Stickstoffverbindungen der Metalle, oder es reducirt nur die Metalle unter Wasser- und Stickstoffentwicklung.

Das Ammoniak wirkt in concentrirterem Zustande als ätzendes Gift. In der Medicin findet es sowohl in wässriger, wie in weingeistiger Lösung Anwendung, in den Gewerben wird es namentlich für die Zwecke der Färberei und zur Bereitung künstlichen Eises verwerthet.

Die Eisbereitung mittelst Ammoniak beruht darauf, dass das durch Druck verflüssigte Ammoniak beim Uebergang in den gasförmigen Zustand sehr viel Wärme bindet. Der einfachste Apparat,

dessen man sich bedient (von Carré construirt), besteht aus einem eisernen Gefäß, welches mit concentrirtester Ammoniakflüssigkeit zur Hälfte gefüllt ist und mit einem zweiten kleineren cylindrischen Gefäße durch eine Röhre verbunden ist. Der ganze Apparat ist luftdicht verschlossen. Wird das die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Gefäß bis 130° erhitzt, so wird alles Ammoniak als Gas ausgetrieben und sammelt sich in dem kleineren Cylinder an, wo es sich durch seinen eigenen Druck verdichtet. Wird nun das Feuer entfernt und das heisse Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, so absorbirt das in diesem Gefäß befindliche Wasser wieder das Ammoniak, welches schnell aus dem kleineren Cylinder gasförmig entweicht. Dabei wird der kleinere Cylinder so stark abgekühlt, dass, wenn er in ein Gefäß mit Wasser gestellt wird, das Wasser nach kurzer Zeit in Eis verwandelt wird.

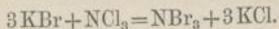
2) Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Chlorstickstoff, NCl_3 , entsteht, wenn Chlor in eine Lösung eines Ammoniumsalses geleitet wird:



Es bildet eine gelbe, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die beim Erhitzen oder in Berührung mit Fett, Phosphor etc. sich momentan mit der heftigsten Explosion zersetzt. Unter Wasser, in welchem das Oel unlöslich ist, zersetzt es sich allmählig in Chlor und Stickstoff. Beim Einleiten von Chlor in Ammoniakflüssigkeit entsteht dieser Körper nicht, so lange das Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist.

Bromstickstoff, NBr_3 , entsteht aus Chlorstickstoff durch Kaliumbromid:



Es ist eine rothe, ebenfalls sehr explosive Flüssigkeit.

Jodstickstoff. Wird Jod mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, so bilden sich braunschwarze Körper, die in trockenem Zustande bei der leisesten Berührung explodiren. Sie haben je nach ihrer Bereitungsweise die Zusammensetzung NH_2J oder NHJ_2 .

3) Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Hydroxyl.

Hydroxylamin, $\text{NH}_2(\text{OH})$. Ist in freiem Zustande nur in wässriger Lösung bekannt. Es entsteht, wenn Stickstoffoxyd, NO , oder eine Säure des Stickstoffs der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt wird. Man stellt es gewöhnlich dar durch Zusatz von Salpetersäure-Aethyläther

(einer organischen Salpetersäureverbindung) zu einem Gemisch von Zinn und Salzsäure. Es entsteht die salzsaure Verbindung des Hydroxylamins, welche von dem zugleich entstehenden Salmiak durch Lösen in absolutem Alkohol befreit wird.

Das Hydroxylamin ist Ammoniak, in welchem ein H durch OH ersetzt ist, es besitzt daher noch die vorzüglichsten Eigenschaften des Ammoniaks, ist zwar geruchlos, vereinigt sich aber direct mit Säuren zu Salzen, die den Ammoniumverbindungen gleichen, nur dass sie stets ein OH für H besitzen. Zu erwähnen ist das salzsaure Hydroxylamin, $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$ oder $\text{NH}_2(\text{OH})\text{Cl}$, ein in Blättern krystallisirender, bei 150° sich zersetzender Körper.

Das Hydroxylamin zersetzt sich beim Erwärmen leicht in Stickstoff, Wasser und Ammoniak:



Es wirkt stark reducirend, aus Silber- und Quecksilbersalzen fällt es die Metalle.

Bereits in der Einleitung haben wir eine ganze Reihe von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen kennen gelernt, es sind:

- 1/ N_2O Stickoxydul oder Stickstoffoxydul,
- 2/ NO (oder N_2O_2) Stickoxyd oder Stickstoffoxyd,
- 3/ N_2O_3 Salpetrigsäureanhydrid,
- 4/ NO_2 (oder N_2O_4) (Untersalpetersäure), Stickstoffdioxyd,
- 5/ N_2O_5 Salpetersäureanhydrid,

Der ersten, dritten und fünften Verbindung entsprechen Säuren:

HNO untersalpetrige Säure

HNO_2 salpetrige Säure

HNO_3 Salpetersäure.

1) Im Stickoxydul N_2O kann der Stickstoff entweder als einwerthiges Element betrachtet werden, $\text{N}^+\text{O}^-\text{N}$, oder als dreiwertiges, $\text{N} \equiv \text{N}$, also entweder sind die beiden N durch doppelte

Bindung unter einander vereint oder nicht.

2) Im Stickoxyd NO kann jedoch der Stickstoff nur als zweiwerthiges Element fungiren, denn das Moleculargewicht des Stickoxyds ist gleich $30 (\text{H}=1) = \text{NO}$ gefunden worden, und da der Sauerstoff stets zweiwerthig erscheint, so kann in unserer Verbindung der Stickstoff nicht mehr als zwei Affinitäten zur Geltung bringen.

3) Im Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 ist der Stickstoff dreiwertig, die Bindung zwischen beiden Elementen ist $\text{O}=\text{N}^+\text{O}^-\text{N}=\text{O}$.

4) Im Stickstoffdioxyd NO_2 muss der Stickstoff vierwerthig sein ($\text{O}^-\text{N}^+\text{O}$), denn die zwei O haben zusammen vier Affinitäten. Es ist sehr wahrscheinlich dagegen, dass das Stickstoffdioxyd nur bei etwas höherer Temperatur die Zusammensetzung NO_2 besitzt (sein Moleculargewicht ist gleich 46 gefunden worden, $\text{N} + 2\text{O} = 14 + 32 = 46$), dass es dagegen bei niedriger Temperatur die doppelte Moleculargrösse N_2O_4 hat. Dann würde freilich der Stickstoff als

fünfwerthiges Element aufzufassen sein, $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{N}^+\text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, weil die beiden

N sich gegenseitig mit je einer Affinität binden würden.

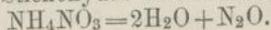
5) Im Salpetersäureanhydrid N_2O_5 hat der Stickstoff das Maximum seiner Anziehungskraft zu Sauerstoff erreicht, er vermag fünf Affinitäten vom O zu binden, ist fünfwerthig, $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{N}^+\text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$.

In gleicher Weise ist

6) in der Salpetersäure HNO_3 der Stickstoff fünfwerthig, die Constitution der Säure ist $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$.

7) Bei der salpetrigen Säure endlich, HNO_2 , kann man sich den Stickstoff sowohl mit drei, als auch mit fünf Valenzen begabt denken, es würde die salpetrige Säure alsdann entweder $\text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{H}$ oder $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ constituirt sein. Im ersten Falle wäre der Wasserstoff nur durch Vermittelung des Sauerstoffs, in zweiten jedoch direct mit dem Stickstoff verbunden.

Stickoxydul, N_2O , Lustgas. Es entsteht durch Einwirkung von Zinn oder Zink auf Salpetersäure. Rein erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt:

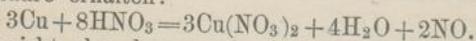


Es ist ein farbloses, süsslich schmeckendes Gas, welches durch einen Druck von 30 Atmosphären bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden kann. Wasser absorhirt das Gas zu etwa $\frac{3}{4}$ seines Volumens. Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. Es giebt seinen Sauerstoff leicht ab. Eine glimmende Kerze entzündet sich in ihm, Schwefel und Phosphor verbrennen darin mit demselben Glanze wie in freiem Sauerstoff. Mit Wasserstoff gemengt explodirt es beim Anzünden wie Knallgas. In kleiner Menge eingeathmet erzeugt es einen aufgeregten, rauschartigen Zustand, in grösserer Menge wirkt es schädlich. Zuweilen wird es als Betäubungsmittel

angewendet. Es verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff. Sein spec. Gew. ist = 22.

Dem Stickstoffoxydul entspricht eine noch sehr wenig bekannte Säure, HNO, untersalpetrige Säure, von welcher bis jetzt nur das Silbersalz in reinem Zustande bekannt ist. Ihr Kaliumsalz wird durch Reduction des salpetrigsauren Kaliums erhalten.

Stickoxyd, NO, wird durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure erhalten:

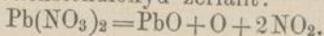


Es wirkt also der aus der Salpetersäure frei werdende Wasserstoff reducirend auf einen anderen Theil der Salpetersäure. Es ist ein farbloses Gas, welches in Wasser wenig (zu $\frac{1}{20}$ Vol.) löslich ist, dagegen in grosser Menge von einer Lösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit dunkelrothbrauner Farbe aufgenommen wird. Es unterhält nur schwierig die Verbrennung, daher verlöschen die meisten brennenden Körper, wenn sie in das Gas getaucht werden. Nur Phosphor brennt in ihm mit grossem Glanze fort, ebenso Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe mit Stickoxyd gemengt und entzündet mit intensiv blauer Flamme, die an chemisch wirksamen Strahlen sehr reich ist, brennen. In der Rothgluth zersetzt es sich zu NO_2 und N. Bei -11° wird es durch einen Druck von 104 Atmosphären zur Flüssigkeit condensirt.

Es verbindet sich direct mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Werden zwei Mol. NO, also 4 Vol. mit einem Vol. O gemischt, so erhält man N_2O_3 , Salpetrigsäureanhydrid, werden dagegen 2 Vol. NO mit 1 Vol. O gemischt, so erhält man NO_2 . Sobald es mit Luft in Berührung kommt, bildet es rothe Dämpfe, indem es mit dem Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd sich vereinigt.

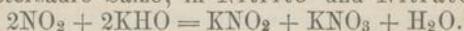
Wie mit Sauerstoff verbindet sich das Stickoxyd auch mit Chlor zu den beiden Körpern NOCl und NOCl_2 , zwei unter 0° sich condensirenden Gasen, die durch Wasser in Salzsäure, Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt werden.

Stickstoffdioxyd, NO_2 , entsteht durch directe Vereinigung von 2 Vol. NO mit 1 Vol. O, ferner durch Erhitzen von salpetersaurem Blei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, welches dadurch in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfällt:



Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.45 vor, welche bei 22° siedet, sich dabei in einen rothgelben Dampf verwandelt, dessen Farbe um so intensiver wird, je höher die Temperatur steigt. Bei 9° verwandelt sie sich in farblose, bei 12° schmelzende Krystalle. Die Rothfärbung scheint von der Dissociation herzurühren, der Körper N_2O_4 ist farblos, NO_2 ist tiefroth gefärbt.

Durch Basen wird das Stickstoffdioxyd in salpetrigsaure und salpetersaure Salze, in Nitrite und Nitrate zerlegt:



Kaliumnitrit Kaliumnitrat.

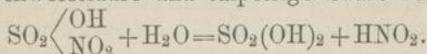
Durch heisses Wasser wird es in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt:



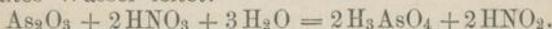
Darauf beruht die Darstellung der Schwefelsäure im Grossen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Stickstoffdioxyd absorbirt, es entsteht eine schön krystallisirende Verbindung SO_3NO_2H oder $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, d. i. Schwefelsäure, in welcher ein

OH durch die Atomgruppe NO_2 (die Nitrogruppe) ersetzt ist. Dieselbe Verbindung bildet sich auch in den Bleikammern, wenn die darin entstehende Schwefelsäure durch Wassermangel zu concentrirt wird, und setzt sich in Krystallen an die Wände der Bleikammern an. Daher ist sie mit dem Namen Bleikammerkrystalle belegt worden. Durch Wasser wird sie in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt:



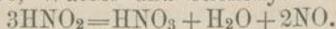
Salpetrige Säure, HNO_2 , ist in wasserfreiem Zustande nicht bekannt. Ihre wässerige Lösung wird erhalten, wenn man die bei der Einwirkung von Stärke oder von Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 , auf Salpetersäure entstehenden Dämpfe in kaltes Wasser leitet:



Arsenigsäure-
anhydrid

Arsensäure

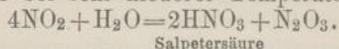
Schon bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung in Salpetersäure, Wasser und Stickoxyd:



Sie zersetzt Jodkalium und macht daraus Jod frei, kann daher durch diese Eigenschaft leicht erkannt werden (blaue

Jodstärkeverbindung). Ihre Salze entstehen meist durch Erhitzen der salpetersauren Salze.

Das Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , entsteht ausser durch Vereinigung von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff auch durch Zersetzung der flüssigen Untersalpetersäure mittelst Wasser bei sehr niedriger Temperatur:



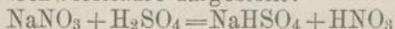
Salpetersäure

Es ist eine tiefblaue Flüssigkeit, die schon bei 0° in Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zerfällt. Durch viel Wasser wird es in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt.

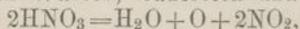
Salpetersäure HNO_3 .

Moleculargew. 63.

Die Salpetersäure, *Acidum nitricum*, findet sich als Natriumsalz an der Nordgrenze Chilis in grossen Lagern (Chilisalpeter), ausserdem als Kalium- oder Calciumsalz in den Höhlen heisser Gegenden. Dort ist sie dadurch entstanden, dass stickstoffhaltige organische Stoffe an der Luft bei Gegenwart von Wasser und starken Basen verwest sind. Salpetersäure entsteht, wenn man durch feuchte Luft anhaltend den electrischen Funken schlagen lässt. Gewöhnlich wird die Salpetersäure durch Erwärmen von salpetersaurem Natrium mit Schwefelsäure dargestellt:



Es bildet sich bei dieser Reaction neben der Salpetersäure primäres Natriumsulfat. Sie stellt in wasserfreiem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.52 dar, welche die Haut gelb färbt, bei -40° zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei 86° zu sieden beginnt. Bei der Destillation zersetzt sie sich zum Theil in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd:



weshalb auch der Siedepunkt allmählig steigt und eine Wasser- und Stickstoffdioxyd-haltige Säure als Destillat gewonnen wird. Auch im Sonnenlicht zersetzt sie sich theilweise in dieselben Producte, vollständig aber, wenn sie dampfförmig durch glühende Röhren geleitet wird. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältniss. Wird eine verdünnte Salpetersäure destillirt, so geht zuerst fast reines Wasser über, der

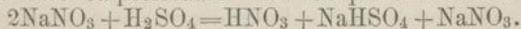
Siedepunkt steigt allmählig auf 121°, und nun geht eine Säure über, welche 68 Proc. HNO_3 enthält und constant bei dieser Temperatur siedet. (Die Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure zeigen ein ähnliches Verhalten.)

Die Salpetersäure wirkt stark oxydirend. Mit Ausnahme des Chlors, Broms und des Stickstoffs verwandelt sie auf Kosten ihres Sauerstoffs alle Metalloide in Säuren, und mit Ausnahme des Golds, des Platins und einiger ähnlicher Elemente löst sie alle Metalle zu salpetersauren Salzen auf.

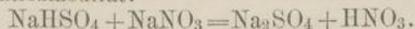
Auf einen Theil der organischen Stoffe wirkt sie oxydirend, auf einen anderen Theil substituierend ein, indem sie je ein H dieser Stoffe durch die Atomgruppe NO_2 (Nitrogruppe) ersetzt.

Bei der Auflösung der Metalle in Salpetersäure wirkt der frei werdende Wasserstoff reducierend auf sie ein und verwandelt sie in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und zwar je nach der Energie der Reaction in NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , $\text{NH}_2(\text{OH})$ und sogar in NH_3 . Ihre Salze sind alle in Wasser löslich. Durch Erhitzen gehen sie zum Theil in salpetrigsaure Salze unter Freiwerden von Sauerstoff über, zum Theil zersetzen sie sich in Sauerstoff, niedrigere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Metalloxyd oder gar Metall.

Wenn man die Darstellung der Salpetersäure bei höherer Temperatur bewirkt, so wird ein Theil derselben in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzt. Das Stickstoffdioxyd löst sich in der überschüssigen Salpetersäure und färbt sie roth. Diese Säure wird fabrikmässig dargestellt und heisst rothe rauchende Salpetersäure, *acidum nitricum fumans*. Man nimmt zu ihrer Darstellung entweder 2 Mol. salpetersaures Natrium ($\text{NaNO}_3=170$ Theile) und 1 Mol. Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4=98$ Theile). Zuerst wirkt die Schwefelsäure nur auf die Hälfte des salpetersauren Natriums und erzeugt freie Salpetersäure und das primäre Natriumsulfat:



In der Hitze dagegen wirkt das primäre Natriumsulfat auf den noch unzersetzten Theil des salpetersauren Natriums, macht daraus Salpetersäure frei und verwandelt sich in secundäres Natriumsulfat:



Bei dieser Temperatur zerfällt jedoch schon ein grosser

Theil der Salpetersäure, und so erhält man eine Lösung von Stickstoffdioxid in Salpetersäure. Oder man stellt sie durch Erwärmen gleicher Moleküle salpetersauren Natriums und Schwefelsäure dar und zersetzt gegen Ende der Destillation einen Theil der Salpetersäure durch Einwerfen von etwas Holzkohle in das Destillationsgefäß.

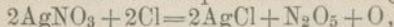
Die salpetersauren Salze heissen Nitrate, die salpetrigsauren Salze heissen Nitrite.

Wegen ihrer oxydirenden Eigenschaften entfärbt die Salpetersäure Indigolösung. Auf die Haut gebracht erzeugt sie gelbe Flecke. In der Medicin findet sie als starkes Aetzmittel Anwendung. In den Gewerben wird sie zu den verschiedensten Zwecken verwendet, zur Schwefelsäurefabrikation, zum Auflösen von Metallen, zur Anilinfabrikation etc.

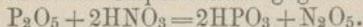
Wird Salpetersäure (1 Vol.) mit Salzsäure (3 Vol.) gemischt, so erhält man eine Flüssigkeit mit ausserordentlich stark oxydirenden Eigenschaften, in welcher sich selbst diejenigen Metalle, welche von der Salpetersäure nicht angegriffen werden, auflösen, wie Gold und Platin. Diese Flüssigkeit heisst Königswasser, *aqua regia*, *acidum chloronitrosum*. Es entsteht nämlich aus der Salzsäure durch die Salpetersäure freies Chlor, ferner die beiden Chlorverbindungen des Stickoxyds NOCl und NOCl_2 , und diese drei sind das Wirksame im Königswasser.

Da die Salpetersäure zur Trennung des Silbers, welches sich in ihr löst, vom Golde, auf das sie ohne Einwirkung ist, schon früh in Anwendung kam, wurde sie Scheidewasser genannt.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , entsteht, wenn Chlor über Silbernitrat bei einer Temperatur von 60° geleitet wird:



oder wenn bei niederer Temperatur Phosphorsäureanhydrid zu reiner wasserfreier Salpetersäure gegeben wird:



Das Salpetersäureanhydrid ist ein farbloser, in Prismen krystallisirender, bei 30° schmelzender und bei 47° unter theilweiser Zersetzung siedender Körper. Es ist wenig beständig, zerfällt leicht in Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeerzeugung zu Salpetersäure.

Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs werden nach folgenden Methoden erkannt:

I. Ammoniakverbindungen. Sie werden alle durch Kaliumhydrat oder Natriumhydrat zersetzt, freies Ammoniak, welches an seinem Geruch zu erkennen ist, wird gebildet. Geringe Spuren von Ammoniak werden durch ein eigenthümlich bereitetes Mittel, das Nessler'sche Reagens nachgewiesen. Dasselbe ist eine Lösung von Quecksilberjodid in freie Kalilauge enthaltendem Kaliumjodid. Selbst Spuren von Ammoniak bringen darin eine Gelbfärbung hervor.

II. Salpetrigsäureverbindungen oder Nitrite. Sie werden alle durch Schwefelsäure in freie salpetrige Säure und Sulfate zersetzt. Diese Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Jodkalium und Stärkemehlalkochung (Jodkaliumkleister) versetzt, wodurch sofort eine Blaufärbung eintritt. Die salpetrige Säure macht Jod aus Jodkalium frei (s. oben).

III. Salpetersäureverbindungen oder Nitrate. Sie werden, um die Salpetersäure aus ihnen frei zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann wird vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol hinzugefügt. Es tritt eine Braunfärbung (Verbindungen von Eisenoxyd mit Stickoxyd) ein.

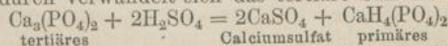
Phosphor P.

Atomgewicht 31. Moleculargewicht 124.

Der Phosphor kommt in der Natur nie in freiem Zustande vor. Dagegen sind die phosphorsauren Salze ausserordentlich verbreitet. Als Calciumphosphat bildet er zuweilen bedeutende Lager und ist allenthalben in geringerer Menge in der Ackererde enthalten. Auch als Aluminiumphosphat (Wawellit) kommt er zuweilen in grösserer Menge vor. Im Pflanzen- und Thierkörper ist er enthalten und findet sich namentlich in den Pflanzenaschen, den Knochen (als Calciumphosphat) und in der Gehirn- und Eidottersubstanz.

Er wird aus der Knochenasche dargestellt.

Die Knochenasche, welche etwa 80 Proc. tertiäres Calciumphosphat $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ enthält, wird mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Dadurch verwandelt sich das tertiäre Salz in das primäre:



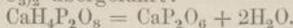
tertiäres
Calciumphosphat

Calciumsulfat

primäres
Calciumphosphat.

Zugleich entsteht Calciumsulfat oder Gips, welcher in Wasser schwer löslich ist, während das primäre Calciumphosphat ausserordentlich leicht löslich ist. Es wird deshalb mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Kohlenpulver und Sand gemischt und dann zur Trockene verdampft. Der trockenere

Rückstand wird in geeigneten Apparaten stark geblüht. Durch das Glühen wird zuerst das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ übergeführt:

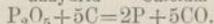


primäres Calciummeta-
Calciumphosphat phosphat.

Das Calciummetaphosphat wird durch den Sand (Kieselsäureanhydrid) in kieselsaures Calcium und Phosphorsäureanhydrid und dieses endlich durch die reducirende Kraft der Kohle in Phosphor verwandelt, während zugleich Kohlenoxyd CO entweicht:



Calciummeta- Kieselsäure- Kieselsaures Phosphor-
phosphat anhydrid Calcium säureanhydrid.



Der so gewonnene Phosphor wird zur weiteren Reinigung entweder unter Wasser geschmolzen und durch Gensleder gepresst, oder nochmals destillirt und in Stangenformen gegossen.

Er bildet, so dargestellt, eine schwach gelblich gefärbte, durchscheinende, bei gewöhnlicher Temperatur weiche und wie Wachs schneidbare, in der Kälte harte und spröde Masse, welche bei 44° schmilzt und bei 290° siedet. Er besitzt das spec. Gew. 1.83, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus welchem er beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in Rhombendodekaedern krystallisirt. Er ist mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig, und darauf beruht die Erkennung desselben in sehr kleinen Quantitäten (bei Phosphorvergiftungen). Beim Aufbewahren unter Wasser wird er am Lichte allmähig auf der Oberfläche matt und undurchsichtig, krystallinisch, und färbt sich gelb. Er verbindet sich ausserordentlich leicht mit Sauerstoff. Wird er an der Luft zum Schmelzen erhitzt, so entzündet er sich und brennt mit grossem Glanze, einen weissen Rauch (Phosphorsäureanhydrid) verbreitend. Er raucht an der Luft und oxydirt sich allmähig. Dabei kann seine Temperatur sich bis zur Entzündung steigern. Er leuchtet im Dunkeln und besitzt einen eigenthümlichen Geruch.

Wegen seiner niedrigen Entzündungstemperatur ($44-46^\circ$) kann er selbst unter Wasser verbrannt werden, wenn man ihn unter heissem Wasser geschmolzen erhält und auf seine Oberfläche Sauerstoff oder Luft leitet.

Er ist sehr giftig. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit darf er nur unter Wasser aufbewahrt werden, erfordert auch bei dem Arbeiten mit ihm vielfache Vorsicht.

Er verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff und Stick-

stoff, dagegen mit fast allen anderen Elementen, mit vielen, wie mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, unter Feuererscheinung.

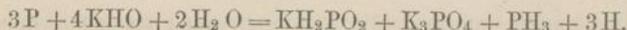
Lässt man Phosphor längere Zeit im directen Sonnenlichte stehen, oder erhitzt man ihn einige Stunden auf 250° , oder nur wenige Minuten auf 300° , natürlich in luftdichten und luftfreien Gefässen, so wird er roth und hat alle seine charakteristischen Eigenschaften verloren. Er bildet dann ein scharlachrothes Pulver, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, an der Luft sich nicht verändert, erst beim Erhitzen auf 260° an der Luft sich entzündet, nicht giftig wirkt, nicht raucht, keinen Geruch besitzt, das spec. Gew. 2.2 hat, kurz ein in jeder Beziehung vom gewöhnlichen Phosphor verschiedener Körper ist. Man hat diese Modification rothen oder amorphen Phosphor genannt, weil man ihn früher nur amorph erhielt. Wenn man ihn aber bei Luftabschluss mit Blei sehr stark erhitzt, so löst er sich im heissen Blei auf und scheidet sich beim langsamen Erkalten desselben in kleinen schwärzlichen Rhomboëdern aus. Bei der Destillation geht er zum Theil wieder in gewöhnlichen Phosphor über. Er verbindet sich wie der gewöhnliche Phosphor mit fast allen Elementen, aber mit weit geringerer Energie.

Der Phosphor ist 1669 von Brand und unabhängig von ihm von Kunkel im Harn entdeckt und aus ihm dargestellt worden. Wegen seines Leuchtens im Dunkeln hat er seinen Namen (*φωσφόρος*, Lichtträger) erhalten.

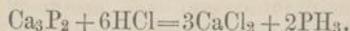
Verbindungen des Phosphors:

1) mit Wasserstoff. Obwohl der Phosphor sich nicht direct mit Wasserstoff verbindet, sind doch mehrere Körper bekannt, welche aus den beiden Elementen bestehen. Sie werden gewöhnlich nach ihrem Aggregatzustande unterschieden in a) gasförmigen Phosphorwasserstoff, PH_3 , dem Ammoniak, NH_3 , entsprechend, b) flüssigen Phosphorwasserstoff, $\text{P}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{P} \text{PH}_2$ und c) festen Phosphorwasserstoff, $\text{P}_4\text{H}_2 = \text{HP}=\text{P}=\text{PH}$.

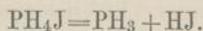
a. Gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, gemengt mit Wasserstoff, beim Kochen von gewöhnlichem Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat. Zugleich bildet sich unterphosphorigsaures Kalium, KH_2PO_2 , und phosphorsaures Kalium, K_3PO_4 :



Er entsteht ferner neben flüssigem Phosphorwasserstoff durch Zersetzung des Phosphorcalciums Ca_3P_2 mittelst Wasser oder Salzsäure:



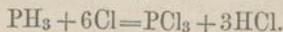
Rein erhält man ihn durch Zersetzung des Phosphoniumjodids, PH_4J , mit Wasser, wobei sich das Phosphoniumjodid geradeauf in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff spaltet:



Der gasförmige Phosphorwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes Gas, unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht brennbar (zu Wasser und Phosphorsäure), aber, wenn er ganz rein ist, nicht selbstentzündlich. Der nach den beiden ersten oben angegebenen Methoden bereitete Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, erfordert daher bei seiner Darstellung grosse Vorsicht.

Jede Blase solchen Phosphorwasserstoffs verbrennt, sobald sie an die Luft tritt, mit heller Flamme und bildet einen in die Höhe steigenden, immer breiter werdenden, weissen Dampfkring.

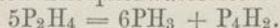
Seine Selbstentzündlichkeit dankt er einem geringen Gehalte an flüssigem Phosphorwasserstoff, welcher diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt. Der selbstentzündliche gasförmige Phosphorwasserstoff verliert diese Eigenschaft, wenn er über Wasser aufgefangen längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, oder wenn er mit einigen Stoffen, wie Kohle, Schwefel, in Berührung bleibt. Dagegen erlangt der reine Phosphorwasserstoff die Fähigkeit der Selbstentzündlichkeit sofort, wenn ihm eine Spur salpetrige Säure beigegeben wird. Er ist ein starkes Gift. Durch Chlor wird er sogleich zersetzt in Chlorphosphor PCl_3 und Salzsäure:



Er vereinigt sich mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen, ebenso mit Zinnchlorid, Antimonchlorid, Titanchlorid. Von Silbernitrat wird er zersetzt. Die wichtigste Verbindung, die er eingeht, ist die mit Jodwasserstoffsäure, das

Phosphoniumjodid, PH_4J . Es wird dargestellt durch Zersetzung von Jodphosphor mit wenig Wasser, bildet glasglänzende, farblose, durchsichtige, würfelförmige, rhomboëdrische Krystalle, welche beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung sublimiren und durch Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff zerlegt werden.

b. Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , wird erhalten, wenn man selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch eine stark abgekühlte Röhre leitet, und stellt dann eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vor. Er entzündet sich an der Luft und zersetzt sich allmählig in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:



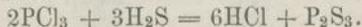
c. Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 , entsteht bei der Zersetzung von Phosphorcalcium durch warme concentrirte Salzsäure, und bei der Zersetzung von zweifach Jodphosphor durch heisses Wasser. Er ist ein gelbes, flockiges Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft auf 160° sich entzündet, beim Erhitzen im Kohlensäuregas in Phosphor und Wasserstoff zerfällt.

2. Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen Cl, Br, J. Sie entstehen alle durch directe Vereinigung der Elemente und werden alle durch Wasser zersetzt.

Phosphortrichlorid, PCl_3 , entsteht, wenn ein Strom trockenen Chlorgases über etwas erwärmten Phosphor geleitet wird. Der Phosphor verbrennt im Chlorgas mit fahlblauer Flamme. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.6 besitzt, bei 78° siedet und durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, PH_3O_3 ,



durch Schwefelwasserstoff in Salzsäure und Schwefelphosphor P_2S_3 zerlegt wird:

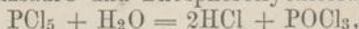


Phosphor löst sich in bedeutender Quantität darin auf.

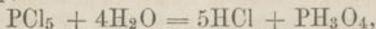
Das Phosphortrichlorid verbindet sich direct mit einem Molecül Chlor, es entsteht

Phosphorpentachlorid, PCl_5 , welches auch direct aus Phosphor erhalten werden kann, wenn überschüssiges Chlor darüber geleitet wird. Es ist eine farblose, eigen-

thümlich riechende, an der Luft stark rauchende krystallische Masse, welche unter theilweiser Zersetzung bei 150° schmilzt und zugleich siedet. Durch wenig Wasser wird es zersetzt in Salzsäure und Phosphoroxchlorid, POCl₃:



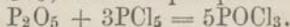
durch vieles Wasser dagegen in Salzsäure und Phosphorsäure, PH₃O₄:



durch Schwefelwasserstoff in Phosphorsulfchlorid, PSCl₃, eine farblose, bei 124° siedende Flüssigkeit, und Salzsäure:



Phosphoroxchlorid, POCl₃, entsteht, wie oben angegeben, durch Zersetzung des Phosphorpentachlorids mit wenig Wasser, ferner bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, P₂O₅, auf Phosphorpentachlorid:



Es ist eine farblose, bei 107° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.7. Durch Wasser wird es langsam in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt:



Phosphortribromid, PBr₃, wird erhalten, wenn zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor Brom in berechneter Menge (auf 31 Theile P 3 × 80 = 240 Theile Br) tropfenweise hinzugesetzt und darauf der Schwefelkohlenstoff abdestillirt wird. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende, bei 175° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 2.9. Durch Wasser wird es in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt:



Wird zu Phosphortribromid Brom hinzugefügt, so entsteht

Phosphortribromid, PBr₅, welches eine gelbe, krystallische, schon bei 100° in Brom und Tribromid zerfallende Masse darstellt. Durch Wasser wird es zersetzt. Wenig Wasser erzeugt daraus

Phosphoroxbromid, POBr₃, eine bei 45° schmelzende, bei 195° siedende feste Masse. Phosphortrichlorid vereinigt sich auch mit Brom zu Phosphorchlorobromid, PCl₃Br₂, welches nur bei niederer Temperatur besteht, bei gewöhnlicher Temperatur sich schon in zwei Flüssigkeitsschichten (Phosphortrichlorid und Brom) trennt.

Die Jodide des Phosphors werden wie die Bromide dargestellt. Man löst Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt in kleinen Portionen die nöthige Menge Jod hinzu, und destillirt darauf den Schwefelkohlenstoff ab.

In schönen rothen Krystallen erhält man Phosphordijodid, PJ₂ (oder P₂J₄) und Phosphortrijodid, PJ₃, die beide durch

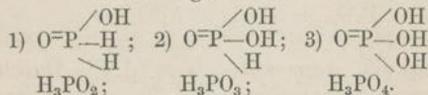
Wasser in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure, und in Phosphorwasserstoff (Bildung von Phosphoniumjodid) zerlegt werden.

3) Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und Hydroxyl.

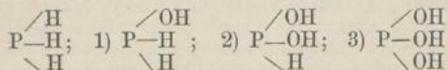
Diese Verbindungen sind nicht alle analog den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Am meisten Uebersicht über dieselben gewährt die Annahme, dass in ihnen (mit einer Ausnahme) der Phosphor fünfwerthig auftritt, und dass sie sich von einer bis jetzt noch nicht dargestellten Verbindung H_3PO ableiten. In dieser hätte sich nämlich zu dem Phosphorwasserstoff H_3P ein O addirt,

sich mit beiden Affinitäten an das P gelagert: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{v} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$.

Denken wir uns nun, dass in der letzteren Verbindung (H_3PO) der Wasserstoff nach einander durch Hydroxyl ersetzt würde, so erhielten wir drei Verbindungen:



Alle drei Verbindungen sind bekannt, sie heissen beziehungsweise unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, Phosphorsäure. Wir könnten uns freilich auch in dem Phosphorwasserstoff selbst die H durch OH ersetzt denken:



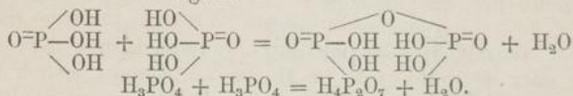
und es würde dann 1) gleich zusammengesetzt aber in seinen Eigenschaften verschieden sein von dem oben angenommenen Körper H_3PO , er würde diesem Körper isomer sein. Ausserdem würde er dem Hydroxylamin analog sein. Er ist ebenfalls nicht bekannt. Ferner würde No. 2 isomer sein der unterphosphorigen Säure, auch diese Verbindung ist nicht bekannt. Endlich ist No. 3 isomer der oben als phosphorige Säure bezeichneten Verbindung. Sie ist vielleicht die uns bekannte phosphorige Säure, während es noch fraglich ist, ob die Säure $O^-\text{PH}(\text{OH})_2$ in Wirklichkeit existirt.

Aus dem von uns aufgestellten Schema folgt, dass die unterphosphorige Säure $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, welche nur ein Hydroxyl besitzt, also nur ein durch Metalle leicht vertretbares Wasserstoffatom, eine einbasische Säure ist, die Phosphorsäure $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, welche drei Hydroxyle besitzt, also drei durch Metalle vertretbare Wasserstoff-

atome, dreibasisch ist, die genauer untersuchte Säure $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{P} - \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ ebenfalls dreibasisch sein müsste. Allein von dieser letzten Säure sind nur Salze bekannt, welche zwei H durch Metalle vertreten haben, man könnte sie daher als zweibasische Säure auffassen, wenn nicht ihre Bildungsweise (aus PCl_3 , in welchem durch Wasserzersetzung die drei Cl durch drei OH ausgetauscht werden, $\text{PCl}_3 + 3\text{HHO} = 3\text{HCl} + \text{P}(\text{OH})_3$), dagegen spräche.

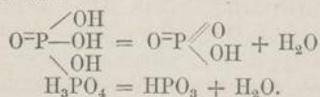
Die Phosphorsäure zeigt aber auch den interessantesten Fall der Anhydridbildung. Aus ihr können durch Austritt von Wasser, indem je ein Hydroxyl eines Molecüls mit einem H eines zweiten oder auch desselben Molecüls zusammentritt und Wasser bildet, welches sich ausscheidet, drei verschiedene Körper entstehen:

1) Ein OH eines Molecüls tritt mit einem H eines zweiten Molecüls zu Wasser vereint aus, so dass beide Molecüle zu einem Mol. sich zusammenlagern:



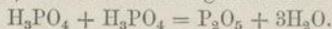
Der neu entstehende Körper ist das erste Anhydrid der Phosphorsäure, er ist selbst eine Säure und zwar eine vierbasische, er heisst Pyrophosphorsäure oder Paraphosphorsäure.

2) Zwei OH eines Molecüls treten mit 2H eines anderen Mol., oder was dasselbe ist, ein OH tritt mit einem H desselben Mol. als Wasser vereint aus:



Der entstehende Körper ist das zweite Anhydrid der Phosphorsäure, ist selbst eine Säure und zwar eine einbasische, und heisst Metaphosphorsäure.

3) Alle drei OH treten mit drei H eines anderen Molecüls zu Wasser vereint aus, und beide Mol. lagern sich zu einem zusammen:



Der nun entstehende Körper ist das dritte und letzte Anhydrid der Phosphorsäure, er ist keine Säure mehr, denn er besitzt keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr. Er heisst Phosphorsäureanhydrid.

Die Säuren des Phosphors sind demnach:

- 1) unterphosphorige Säure, H_3PO_2 ,
- 2) phosphorige Säure, H_3PO_3 ,
- 3) Phosphorsäure, H_3PO_4 ,

4) Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$,

5) Metaphosphorsäure, HPO_3 .

Schliesslich sind noch zu erwähnen das Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 , und das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , welche keine Säuren sind.

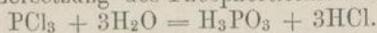
Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 , wird durch Zersetzung des Bariumsalzes mittelst Schwefelsäure erhalten. Durch Kochen von Phosphor mit Bariumhydrat erhält man neben Phosphorwasserstoff und phosphorsaurem Barium auch unterphosphorigsaures Barium, welches in Lösung bleibt, während das Bariumphosphat in Wasser unlöslich ist und sich ausscheidet. Wird die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so bildet sich unlösliches Bariumsulfat, und man erhält eine Lösung der freien unterphosphorigen Säure, aus welcher man durch Verdampfen des Wassers die freie Säure erhält. Sie stellt farblose, bei 17° schmelzende Krystallblätter dar, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und zersetzt sich beim Erwärmen unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



Wegen ihres Bestrebens, Sauerstoff aufzunehmen und sich in Phosphorsäure zu verwandeln, wirkt sie stark reducierend, scheidet viele Metalle aus ihren Lösungen aus, reducirt die Schwefelsäure zu Schwefligsäureanhydrid, sogar zu Schwefel etc.

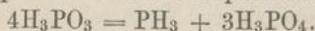
Sie ist eine einbasische Säure und bildet in Wasser lösliche Salze, welche in wässriger Lösung aus der Luft Sauerstoff absorbiren und sich allmählig in phosphorsaure Salze umwandeln. Beim Erhitzen zersetzen sich ihre Salze unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasser in pyrophosphorsaure und metaphosphorsaure Salze, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall. Sie heissen Hypophosphite.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 . Die phosphorige Säure entsteht durch Zersetzung des Phosphortrichlorids mit Wasser:



Sie entsteht auch, aber zugleich mit Phosphorsäure, wenn Phosphor an feuchter Luft sich langsam oxydirt. Sie stellt

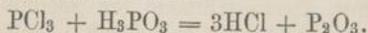
eine farblose, krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse dar, absorbiert den Sauerstoff der Luft und verwandelt sich allmählig in Phosphorsäure. In der Hitze zerlegt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:



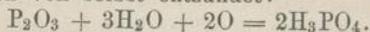
Sie ist ein kräftiges Reductionsmittel, reducirt Silber aus seinen Salzen und verwandelt Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür. Durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser, wird sie schnell in Phosphorsäure übergeführt.

Die phosphorige Säure (nur die durch Zersetzung des Phosphortrichlorids entstandene ist näher untersucht) bildet Salze, in denen ein H und 2H durch Metalle vertreten sind. Wahrscheinlich ist sie trotzdem eine dreibasische Säure. Ihre Salze, welche Phosphite heissen, zersetzen sich unter Wasserstoffentwicklung in pyrophosphorsaure Salze, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall.

Das Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 , entsteht, wenn ein langsamer trockener Luftstrom über erwärmten Phosphor geleitet wird, so dass der Phosphor nicht vollständig verbrennen kann, oder wenn Phosphortrichlorid und phosphorige Säure auf einander wirken:



Es stellt eine weisse pulverige Masse dar, die mit Begierde Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich dabei zuweilen von selbst entzündet:



Es löst sich in Wasser zu phosphoriger Säure.

Phosphorsäure H_3PO_4 .

Moleculargewicht 98.

Die Phosphorsäure, *Acidum phosphoricum*, ist das letzte Oxydationsproduct des Phosphors und entsteht daher durch Oxydation desselben mittelst stark oxydirender Stoffe.

Sie wird durch Erwärmen des Phosphors mit Salpetersäure dargestellt und bildet nach dem Verdampfen ihrer Lösung lange, farblose und geruchlose, prismenförmige Krystalle, die an der Luft zu einer farblosen, syrupartigen

Flüssigkeit zerfließen. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich.

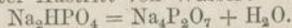
Die Phosphorsäurelösung verändert eine Eiweisslösung nicht. Mit Silbernitratlösung vermischt erzeugen ihre löslichen Salze einen gelben Niederschlag: Ag_3PO_4 .

Sie ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen. Ihre neutralen Salze sind meist in Wasser unlöslich.

Die Phosphorsäure findet in der Medicin (bei fieberhaften Leiden, Hysterie etc.) und in den Gewerben (Zeugdruckerei) Anwendung.

Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, entsteht durch längeres Erhitzen der Phosphorsäure auf $200-300^\circ$.

Ihr Natriumsalz entsteht durch Glühen des secundären Natriumphosphats unter Austritt von Wasser:



Sie ist eine farblose, krystallinische Masse, leicht in Wasser löslich, in Lösung allmählig in gewöhnliche Phosphorsäure übergehend. Eine Eiweisslösung wird durch sie nicht verändert. Silbernitratlösung erzeugt mit der Lösung eines Salzes dieser Säure einen weissen Niederschlag: $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Sie ist eine vierbasische Säure, deren Salze, Pyrophosphate genannt, durch Glühen der secundären Phosphate oder der Phosphite und Hypophosphite entstehen. Diese Salze gehen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phosphate über.

Metaphosphorsäure, HPO_3 , entsteht durch längeres Erhitzen der Phosphorsäure auf 400° , durch Auflösen des Phosphorsäureanhydrids in Wasser, und als Salz durch Glühen der primären Phosphate. Sie stellt eine glasartige, durchsichtige Masse dar (*acidum phosphoricum glaciale*), die beim Erhitzen schmilzt und beim Glühen sich verflüchtigt. Ihre Lösung coagulirt eine Eiweisslösung. Ihre Salzlösungen geben mit Silbernitratlösung eine weisse Fällung. Sie geht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erhitzen in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Sie ist eine einbasische Säure. Wahrscheinlich existiren von ihr mehrere Modificationen, welche durch Aneinanderlagerung mehrerer Molecüle zu einem Mol. (Polymerisation) entstanden sind. Ihre Salze, Metaphosphate,

gehen schon beim Kochen mit Wasser in primäre Phosphate über.

Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , entsteht durch Verbrennen von Phosphor in einem Strom trockener Luft und bildet eine voluminöse weisse amorphe Masse, welche nicht flüchtig ist, mit grösster Begierde die Feuchtigkeit der Luft anzieht und zerfliesst, und unter Zischen sich in Wasser zu Metaphosphorsäure löst. Sie ist das vorzüglichste Mittel zum Trocknen von Gasen.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel sind vier bekannt, von denen die mit höherem Schwefelgehalt am besten durch Erwärmen von rothem Phosphor mit Schwefel in bestimmten Quantitäten dargestellt werden. Gewöhnlicher Phosphor vereinigt sich mit Schwefel in heftiger und gefährlicher Reaction.

1) P_4S , farblose, an der Luft sich leicht entzündende Flüssigkeit.
 2) P_2S , hellgelbe, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.
 Beide können durch Zusammenreiben von Phosphor und Schwefel unter Wasser dargestellt werden.

3) P_2S_3 , Phosphortrisulfid, weisse krystallinische, bei 290° schmelzende Masse durch Wasser in $3H_2S$ und PH_3O_3 zersetzbar.

4) P_2S_5 , Phosphorpentasulfid, hellgelbe krystallinische Masse, in hoher Temperatur (530°) ohne Zersetzung destillirbar. Wird durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Die beiden letzteren Sulfide werden durch Erwärmen von rothem Phosphor (62 Th.) mit der nöthigen Quantität (96 oder 160 Th.) Schwefel dargestellt.

Endlich sind noch Phosphorverbindungen bekannt, welche die Atomgruppe NH_2 (Amin) enthalten, z. B. $POCl_2(NH_2)$, $POCl(NH_2)_2$, $PO(NH_2)_3$. Sie können hier wegen ihrer geringen Wichtigkeit übergangen werden.

Erkennung des Phosphors. In Vergiftungsfällen erkennt man geringe Mengen von Phosphor dadurch, dass man die zu untersuchende Substanz (Mageninhalt etc.) mit vielem Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, destillirt. Der mit den Wasserdämpfen überdestillirende Phosphor macht das Kühlrohr im Dunkeln leuchten und setzt sich in der Vorlage in Substanz ab.

Die wichtigsten Verbindungen des Phosphors werden nach folgenden Verbindungen erkannt:

I. Phosphorsäureverbindungen oder Phosphite. In verdünnter Salzsäure gelöst bringen sie in Quecksilberchloridlösung bei mässigem Erwärmen einen weissen (Quecksilberchlorür)

oder grauen (Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber) Niederschlag hervor.

II. Phosphorsäureverbindungen oder Phosphate. In mit Ammoniumchlorid und Ammoniak versetztem Magnesiumsulfat bringen sie eine weisse Fällung hervor (Magnesium-Ammoniumphosphat). In Silbernitratlösung bringen sie eine gelbe Fällung hervor.

Arsen As.

Atomgewicht 75. Moleculargewicht 300.

Das Arsen ist in der Natur sehr verbreitet. Es kommt sowohl gediegen vor, als Fliegenstein oder Scherbenkobalt, als auch in Verbindungen, und zwar mit Sauerstoff verbunden als Arsenikblüthe (Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3), mit Sauerstoff und Metallen, namentlich als Pharmakolith (arsensaures Calcium), mit Schwefel als Realgar, As_2S_2 , und als Auripigment, As_2S_3 , endlich mit Metallen, als Speiskobalt, $CoAs_2$, Glanzkobalt, $CoAs_2 \cdot CoS_2$, Kupfernichel, $NiAs$, Arsenikalkies, $FeAs_2$, Arsenkies, $FeAs_2FeS_2$, und Arseneisen, Fe_4As_6 .

In den Fahlerzen, Rothgiltigerzen und einigen anderen seltener vorkommenden Mineralien bildet es einen integrierenden Bestandtheil.

Es wird im Grossen aus dem Arsenkies gewonnen, indem dieser mit etwas Eisen vermischt erhitzt wird. Das Arsen verflüchtigt sich und wird durch abermalige Sublimation gereinigt. Zuweilen stellt man es durch Erhitzen des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle dar.

Das Arsen tritt wie der Phosphor in zwei Modificationen auf:

- a. krystallisirt, stahlgraue, stark glänzende Rhomboëder von 5.73 spec. Gew.
- b. amorph, schwarz, glasglänzend, mit dem spec. Gew. 4.71.

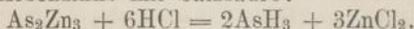
Das Arsen verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser. An trockener Luft verändert es sich nicht, an feuchter wird es matt. An der Luft erhitzt verbrennt es unter Verbreitung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruchs zu Arsenigsäureanhydrid. Es verbindet sich

mit den meisten Elementen direct, mit einigen, wie mit Chlor, unter Feuererscheinung. Es wird von Salzsäure nicht verändert, von Salpetersäure zu Arsenigsäureanhydrid und Arsensäure, von Königswasser nur zu Arsensäure oxydirt.

Es wirkt giftig, wahrscheinlich weil es sich leicht oxydirt.

1) Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 , entsprechend dem PH_3 . Er entsteht durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf alle Arsenverbindungen, namentlich auf die Sauerstoffverbindungen desselben. Man stellt ihn rein dar durch Zersetzen des Arsensinks mit Salzsäure:



Er ist ein äusserst giftiges, farbloses, unangenehm riechendes Gas, welches bei -40° sich condensirt. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahlblauer Flamme zu Wasser und Arsenigsäureanhydrid. Bei unzureichendem Luftzutritt oder bei starker Abkühlung der Flamme verbrennt nur der Wasserstoff zu Wasser, und das Arsen scheidet sich als solches ab. Kühlt man daher die Flamme brennenden Arsenwasserstoffs durch eine hineingehaltene kalte Porcellanschale ab, so entstehen schwarze glänzende Flecken auf der Schale (Arsenflecken). Durch Hitze wird er in seine Bestandtheile, in Wasserstoff und metallisches Arsen, zerlegt. Wenn man Arsenwasserstoff durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Röhre leitet, so setzt sich hinter der erhitzten Stelle das Arsen als metallischer, spiegelnder Ueberzug ab (Arsenspiegel, Mittel zur Auffindung des Arsens). Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlor, Brom, Jod bei Gegenwart von Wasser) wird er zerstört. Durch Silbernitratlösung geleitet wird er zu arseniger Säure oxydirt.

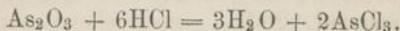
Ausser diesem gasförmigen Arsenwasserstoff giebt es noch einen

Festen Arsenwasserstoff, As_4H_6 , welcher aus Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht. Er ist ein rothbraunes Pulver, das in der Hitze sich zersetzt.

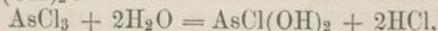
Da die Erzeugung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen als wichtigstes Erkennungsmittel zur Auffindung des Arsens in der forensischen Analyse ist, so hat man die Gegenwart von Salpetersäure zu vermeiden, oder wenigstens die Wirkung derselben (durch Zusatz von Essigsäure) zu verringern.

2) Verbindungen des Arsens mit den Halogenen. Sie entstehen wie die entsprechenden Phosphorverbindungen durch directe Vereinigung, sind jedoch nicht so zahlreich wie jene. Sie werden alle durch Wasser zersetzt.

Arsenchlorid, AsCl_3 ; entsteht durch Leiten von Chlor über Arsen oder von Salzsäuregas über Arsenigsäureanhydrid:



Es ist eine farblose, an der Luft rauchende, bei 134° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 2.2, welche sehr giftig ist, mit wenig Wasser sich mischt, allmählig aber zu einer Verbindung $\text{AsCl}(\text{OH})_2$:



durch vieles Wasser jedoch schnell zu Arsenigsäureanhydrid zersetzt wird.

Arsenbromid, AsBr_3 , ist ein farbloser, fester, bei 20° schmelzender, bei 220° siedender Körper, welcher durch Wasser ähnlich dem Chlorid zerlegt wird.

Arsenjodid, AsJ_3 , feste rothe Masse. Aehnlich der vorhergehenden Verbindung.

3) Sauerstoffverbindungen des Arsens. Das Arsen bildet nicht so zahlreiche Verbindungen mit Sauerstoff, wie der Phosphor, seine Verbindungen sind jedoch den analogen des Phosphors sehr ähnlich.

Der unterphosphorigen Säure entspricht keine Arsenverbindung, der phosphorigen Säure nur eine des Arsens in Salzen. In freiem Zustande ist nur das Anhydrid bekannt.

Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 . Es kommt in der Natur vor und heisst Arsenikblüthe. Es entsteht beim Verbrennen des Arsens oder der Arsenmetalle an der Luft, also beim Rösten derselben, und wird in grossen gemauerten Räumen (Giftkammern), in denen es sich verdichtet, aufgefangen. So dargestellt bildet es weisse, amorphe, glasartige Massen, welche beim Aufbewahren allmählig undurchsichtig und porcellanartig werden. Dabei vergrössert sich sein specifisches Gewicht ein wenig. Es geht nämlich das amorphe Anhydrid allmählig in den krystallisirten Zustand über. Aus Lösungsmitteln und beim langsamen Erkalten

seines Dampfes krystallisirt es in regulären Octaëdern, kommt aber auch in den Giftkammern in rhombischen Prismen krystallisirt vor. In Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure. Hat man das glasige Anhydrid in heisser Salzsäure gelöst, so beobachtet man beim Erkalten der Lösung, wobei es zum Theil auskrystallisirt, im Dunkeln kleine Lichtfünkchen, die jedesmal die Ausscheidung eines kleinen Krystalls anzeigen.

Unter gewöhnlichem Luftdruck erhitzt sublimirt das Arsenigsäureanhydrid ohne vorher zuschmelzen, bei höherem Druck (in geschlossenen Röhren, in welchen der zuerst gebildete Dampf den grösseren Druck hervorbringt) schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Glas erstarrt.

Es ist sehr giftig und besitzt einen schwachen, süslichen Geschmack. Durch glühende Kohle wird es zu Arsen reducirt, durch concentrirte Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, durch Salzsäuregas beim Erwärmen in Arsenchlorid, und durch nascirenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff verwandelt.

Die ihm entsprechende Säure ist nicht bekannt, doch geht es mit Basen salzartige Verbindungen ein, in denen eine hypothetische Säure H_3AsO_3 , entsprechend der phosphorigen Säure, angenommen werden kann; ausserdem sind jedoch Salze bekannt, in denen eine Säure $HAsO_2$ angenommen werden muss, also gleichsam eine metarsenige Säure.

Die Salze der arsenigen Säure heissen Arsenite. Das Arsenigsäureanhydrid selbst heisst im Handel weisser Arsenik.

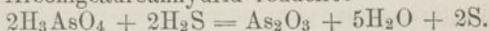
Das specifische Gewicht des Dampfes des Arsenigsäureanhydrids sollte 99 sein ($\frac{As_2O_3}{2} = \frac{2 \times 75 + 3 \times 16}{2} = 99$), ist jedoch doppelt so gross, also 198, gefunden worden. Man müsste daher die Verbindung eigentlich As_4O_6 schreiben, aber man hat, um ihre Analogie mit dem Phosphorigsäureanhydrid nicht schwinden zu lassen, ihre frühere Formel As_2O_3 beibehalten.

Arsensäure, H_3AsO_4 , entsprechend der Phosphorsäure. Sie entsteht durch Oxydation des Arsenigsäureanhydrids mit Salpetersäure und bildet beim Abdampfen ihrer Lösung eine weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse. Beim Ver-

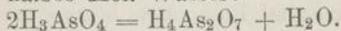
dunsten ihrer Lösung unter 15° krystallisirt sie mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser ($\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), welches sie bei 100° wieder verliert.

Sie ist eine dreibasische Säure, deren Salze, die Arseniate, mit den Phosphaten die grösste Aehnlichkeit selbst in der Krystallform besitzen, mit diesen isomorph sind.

Die Arsensäure wird durch nascirenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff, durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Arsenigsäureanhydrid reducirt:



Auf 180° erhitzt verliert sie unter Bildung ihres ersten Anhydrids ein halbes Mol. Wasser:



Diese Pyroarsensäure ist jedoch nicht beständig, sondern geht schon beim Auflösen in Wasser in Arsensäure über. Bei 200° tritt eine weitere Wasserabspaltung ein, es entsteht die zweite anhydrische Säure, die Metarsensäure, HPO_3 , welche ebenfalls schon beim Lösen in Wasser in gewöhnliche Arsensäure sich zurückverwandelt. Wird jedoch die Arsensäure schwach geglüht, so geht sie in das

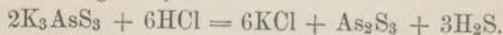
Arsensäureanhydrid, As_2O_5 , über. Es ist eine farblose, weisse Masse, welche durch Kochen mit Wasser in Arsensäure übergeht, durch starkes Glühen in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff sich spaltet.

4) Verbindungen des Arsens mit Schwefel. Von solchen Verbindungen kommen zwei in der Natur vor, Realgar und Auripigment. Sie lassen sich künstlich darstellen durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit der nöthigen Menge Arsen.

Arsenbisulfid, As_2S_2 , Realgar, bildet rothe, prismatische Krystalle, ist leicht schmelzbar und ohne Zersetzung destillirbar.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , Auripigment, wird auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid und stellt alsdann ein gelbes, amorphes Pulver dar. Das Auripigment bildet gelbe, glänzende Blättchen oder rhombische Prismen, das künstlich durch H_2S dargestellte schmilzt beim Erhitzen zu einer rothen

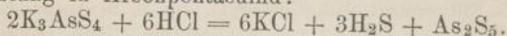
Flüssigkeit und erstarrt zu einer glasartigen Masse. Das Arsentrisulfid verbindet sich mit Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen, welche den arsenigsauren Salzen gleichen, und von denen die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze löslich sind. Daher löst sich das Arsentrisulfid in einer Lösung von Kaliumsulfid etc. mit Leichtigkeit auf. Beim Abdampfen der Lösung scheiden sich diese Salze meist in wohlausgebildeten Krystallen aus, sie heissen Sulfarsenite. Durch Säuren werden dieselben zersetzt und Arsentrisulfid wieder gefällt, z. B.



Kaliumsulfarsenit.

Das Arsentrisulfid ist auch in Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Ammoniumhydrat und den Carbonaten dieser Metalle, welche den gemeinschaftlichen Namen Alkalimetalle oder Alkalien führen, löslich. Von Salzsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es oxydirt.

Arsenpentasulfid, As_2S_5 , nur künstlich zu erhalten. Löst man das Arsentrisulfid unter Zusatz von Schwefel in einer Kaliumsulfidlösung, so bildet sich ein Sulfosalz des Pentasulfids, das Kaliumsulfarseniat, K_3AsS_4 , welches dem Kaliumarseniat, K_3AsO_4 , entspricht. Dieses Kaliumsulfarseniat zersetzt sich durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Arsenpentasulfid:



Es ist ein hellgelbes Pulver, welches sich in jeder Beziehung wie das Trisulfid verhält.

Das Arsentrisulfid und das Arsenpentasulfid können also als die Anhydridsulfide (entsprechend den Anhydriden) zweier in freiem Zustande nicht existirenden Sulfosäuren betrachtet werden, der sulfarsenigen Säure, H_3AsS_3 , und der Sulfarsensäure, H_3AsS_4 .

Das Arsen wird in allen seinen Verbindungen am leichtesten daran erkannt, dass es durch nascirenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt wird.

Schüttet man die auf Arsen zu prüfende Substanz in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, leitet man das Gas (Gemenge aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff), nachdem man es durch Chlorcalcium getrocknet hat, durch eine an mehreren Stellen durch

Ausziehen verengte Röhre, entzündet es nach einiger Zeit, wenn aus dem Apparate alle atmosphärische Luft verdrängt worden ist, und hält man in die Flamme eine kalte Porcellanschale, so entsteht ein schwarzer Fleck. Erhitzt man die Röhre in der Nähe der Verengungen zum Glühen, so bedeckt sich die innere Wandung derselben mit einem schwarzen, spiegelnden Ueberzug; Arsenfleck und Arsenspiegel. Die geringsten Spuren von Arsen können nach dieser Methode erkannt werden. Leitet man das Gasgemenge in eine Lösung von Silbernitrat, so wird der Arsenwasserstoff zersetzt. Es bildet sich neben metallischem Silber, welches sich als grauschwarzes Pulver abscheidet, arsenigsaurer Silber, das in der zugleich entstehenden freien Salpetersäure und salpetrigen Säure gelöst bleibt. Wird diese Lösung vom Niederschlage filtrirt und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so entsteht die charakteristische gelbe Fällung von arsenigsaurem Silber.

Die wichtigsten Verbindungen des Arsens werden ausserdem noch auf folgende Weise erkannt:

I. Arsenigsäureverbindungen oder Arsenite. Sie geben mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung von Schwefelarsen, sobald sie mit Salzsäure angesäuert sind. Dieser Niederschlag löst sich leicht in Ammoniumsulfid, in Ammoniakflüssigkeit und in Ammoniumcarbonat, und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Mit Silbernitrat erzeugen sie in neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von arsenigsaurem Silber.

II. Arsensäureverbindungen oder Arseniate. Sie geben mit Schwefelwasserstoff nicht sogleich, aber nach einiger Zeit eine gelbe Fällung, welche ein Gemenge von Arsentrisulfid mit Schwefel ist und sich wie der oben erwähnte Schwefelarsenniederschlag verhält, nur dass der beigemengte Schwefel sich nicht löst. Mit Silbernitratlösung erzeugen sie in neutralen Lösungen eine rothbraune Fällung von arsensaurem Silber. Endlich entsteht in ihnen auf Zusatz eines Lösungsgemisches von Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak ein weisser Niederschlag (Magnesium-Ammoniumarseniat, vergl. bei Phosphorsäure S. 137).

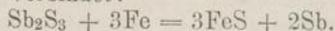
Antimon Sb.

Atomgewicht 122. Moleculargewicht unbekannt.

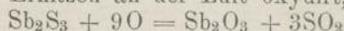
Das Antimon kommt selten gediegen vor, meist in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz erz, Sb_2S_3 , ferner, aber seltener, in Verbindung mit Schwefel und mit Metallen (mit Blei, Kupfer, Silber) fast stets von Arsen begleitet.

Es wird dargestellt, indem man das geschmolzene

Graupießglanzerz, welches den Namen *Antimonium crudum* führt, mit Eisen in einem Tiegel zusammenschmelzt. Dabei scheidet sich das Antimon am Boden des Tiegels metallisch aus, als *Regulus*, während sein Schwefel sich mit dem Eisen verbindet:



Man stellt es aber auch so dar, dass man das Graupießglanzerz durch Erhitzen an der Luft oxydirt, röstet,



und das so gebildete Antimonoxyd Sb_2O_3 durch Glühen mit Kohle reducirt.

Es ist ein silberweisses, metallglänzendes, sprödes und pulverisirbares Metall, vom spec. Gew. 6.7, welches in Rhomboëdern (dem Arsen isomorph) krystallisirt, bei 430° schmilzt und in Hellrothgluth destillirt. Beim Liegen an der Luft verändert es sich nicht, aber beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt zu Sb_2O_3 .

Als Pulver in Chlorgas geschüttet verbrennt es zu Chlorid. Dagegen wird es von Salzsäure kaum angegriffen. Von kochender concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid in Antimonsulfat umgewandelt. Von Salpetersäure wird es zu Antimonoxyd und Antimonsäure oxydirt, ohne gelöst zu werden, von Königswasser wird es jedoch zu Antimonsäure oxydirt und gelöst. In seinen Verbindungen findet es in der Medicin vielfache Anwendung. Es heisst mit seinem lateinischen Namen *Stibium* und hat daher das Zeichen Sb.

Legirungen des Antimons werden vielfach in den Gewerben verwendet, so besteht das Letternmetall aus einer Legirung von Blei und ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$) Antimon, das Britanniametall aus einer Legirung von Zinn und Antimon.

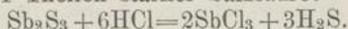
Seine Verbindungen sind denen des Arsens ausserordentlich ähnlich, und wenn sie krystallisiren mit jenen isomorph.

Seine Wasserstoffverbindung, **Antimonwasserstoff**, SbH_3 , entsteht (wie AsH_3) durch die Einwirkung nasgirenden Wasserstoffs auf seine Sauerstoffverbindungen. Sie ist noch nicht rein dargestellt worden, sondern kann nur mit Wasserstoff gemischt erhalten werden und ist ein farbloses, brennbares, durch Hitze zersetzbares Gas, welches auch einen

Spiegel, den Antimonspiegel giebt. Wird die Flamme durch eine in dieselbe gehaltene Porcellanschale abgekühlt, so verbrennt nur der Wasserstoff, und man erhält schwarze Antimonflecken auf der Schale.

Arsenflecken und Antimonflecken, ebenso Arsenspiegel und Antimonspiegel können leicht von einander unterschieden werden. Antimonflecken und -spiegel sind rein schwarz und matt, nicht glänzend. Durch einen Tropfen von Natriumhypochloritlösung werden die Arsenflecken sofort zum Verschwinden gebracht, nicht aber die Antimonflecken. Durch einen Tropfen Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydirt und getrocknet giebt ein Arsenfleck mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung betupft einen gelben oder rothbraunen Fleck (arsenig- oder arsensaures Silber), ein Antimonfleck dagegen wird schwarz.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Antimon. Man stellt es gewöhnlich dar durch Zersetzen des Antimontrisulfids (*Antimonium crudum*) mit 4 Theilen starker Salzsäure:

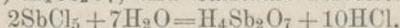


Es stellt eine farblose, krystallinische, durchscheinende, weiche Masse dar (*Butyrum Antimonii*), schmilzt bei 73° und siedet bei 223° . Es verbindet sich mit vielen Metallechloriden zu gut krystallisirenden Verbindungen, z. B. $3KCl.SbCl_3$, $3NaCl.SbCl_3$. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich auf. Das Wasser muss wenigstens 15 Proc. HCl enthalten. Diese Lösung ist der *Liquor stibii chlorati*. Durch Zusatz von mehr Wasser wird es unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, welches die Zusammensetzung $2(SbOCl) + Sb_2O_3$ besitzt und Algarothpulver heisst, zersetzt. Durch anhaltendes Auswaschen wird das Algarothpulver in Antimonoxyd übergeführt. Es hat daher das Algarothpulver eine mit der Dauer des Auswaschens wechselnde Zusammensetzung.

Das Antimontrichlorid findet in der Medicin als starkes Aetzmittel Anwendung.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder Antimontrichlorid. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sehr leicht zwei Atome Chlor abgiebt, um sich wieder in das Trichlorid zu verwandeln, daher auf viele Körper wie

freies Chlor wirkt. Durch Wasser wird es sofort in Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, und Salzsäure zersetzt:



Antimontribromid, $SbBr_3$, ist eine weisse,

Antimontrijodid, SbJ_3 , eine rothe krystallinische Masse. Beide werden durch Wasser wie das Chlorid zersetzt.

Das Antimon, welches in gediegenem Zustande vollständig mit metallischen Eigenschaften begabt ist, documentirt seine metallische Natur vornehmlich in seinen Sauerstoffverbindungen. Wie das Arsen bildet es zwei Reihen solcher Verbindungen, in deren ersterer es dreiwertig, in deren anderer fünfwertig auftritt, also die Anhydride Sb_2O_3 und Sb_2O_5 bildet. Die Verbindung Sb_2O_3 entspricht einer in freiem Zustande nicht existirenden Verbindung $Sb(OH)_3$, welche jedoch mehr als Basis auftritt, wie als Säure, d. h. das dreiwertige Antimon hat mehr das Bestreben, die äquivalente Menge Wasserstoff (drei Atome) in Säuren zu vertreten, als seinen eigenen Wasserstoff durch andere Metalle vertreten zu lassen. Man nennt daher auch das Sb_2O_3 nicht Antimonigsäureanhydrid (entsprechend der Bezeichnungsweise beim Arsen), sondern Antimonoxyd. Die Säurenatur des Antimons kommt erst voll zur Geltung in den Verbindungen, in welchen es fünfwertig erscheint, so dass Sb_2O_5 auch Antimonsäureanhydrid genannt wird.

Antimonoxyd, Sb_2O_3 , kommt in der Natur in zwei Formen krystallisirt (wie As_2O_3) vor, in regulären Octaëdern (Senarmontit), und in rhombischen Prismen (Weissspiessglanzerz). Es entsteht durch Verbrennen von Antimon an der Luft bei der Oxydation des Antimons durch Salpetersäure, endlich durch Zersetzung des Antimonchlorids mittelst einer heissen Lösung von Natriumcarbonat.

Es ist auch künstlich in zwei Krystallformen, gerade so wie es in der Natur dimorph vorkommt, zu erhalten, in beiden Formen isomorph dem Arsenigsäureanhydrid, hat das spec. Gew. 5.4, ist in Wasser unlöslich, in concentrirter Salzsäure jedoch unter Bildung von Antimonchlorid löslich. Beim Erhitzen wird es gelb und lässt sich bei Luftabschluss schmelzen und sublimiren. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es durch Natriumcarbonat gefällt als Antimonhydrat

oder antimonige Säure SbO(OH) , welches in einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat löslich ist, diesen beiden Metallen gegenüber also als Säure auftritt. Dagegen verhält es sich starken Säuren gegenüber wie eine Base und vertritt als SbO , welches natürlich einwerthig ist, ein H der Säuren. Die Gruppe SbO heist Antimonyl. Es giebt demnach zwei Arten von Antimonsalzen, in denen das Antimon als Metall fungirt, eine, in welcher das dreiwertige Sb drei H einer Säure und eine andere, in welcher das einwerthige SbO ein H einer Säure ersetzt. Wir wollen nur das schwefelsaure Salz erwähnen:

1) **Antimonsulfat**, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 = \begin{matrix} \text{Sb} & \text{---} & \text{SO}_4 \\ \text{Sb} & \text{---} & \text{SO}_4 \\ & & \text{---} & \text{SO}_4 \end{matrix}$, welches beim Erkal-

ten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser concentrirter Schwefelsäure sich abscheidet, aber schon durch Wasser zersetzt wird.

2) **Antimonylsulfat**, $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$, welches beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser, etwas verdünnter Schwefelsäure sich abscheidet und gleichfalls durch Wasser zersetzt wird. Wir sehen demnach, dass sowohl Sb als SbO äusserst schwache Basen sind, und ihre Salze geringe Beständigkeit besitzen.

Antimonsäure, HSbO_3 , der Metaphosphorsäure entsprechend und daher besser Metantimonsäure genannt, entsteht durch Erhitzen von Antimon mit concentrirter Salpetersäure, bildet ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver mit schwach sauren Eigenschaften.

Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze in Wasser entweder sehr schwer löslich oder vollständig unlöslich sind.

Eine der Pyrophosphorsäure entsprechende Säure des Antimons erhält man durch Zersetzung des Antimonpentachlorids mit Wasser, die Pyroantimonsäure, $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, welche ebenfalls ein weisses Pulver bildet.

Beide Säuren geben, wenn sie bis 280° erhitzt werden, das

Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 , eine schwach gelbe, amorphe Masse, die in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich ist.

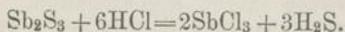
Wird irgend eine Sauerstoffverbindung des Antimons an der Luft stark und anhaltend geglüht, so entsteht eine Verbindung Sb_2O_4 , welche als $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$, antimonsaures Antimonyl aufgefasst werden kann. Sie heisst antimon-

saures Antimonoxyd, ist ein weisses, in der Hitze sich gelb färbendes Pulver, welches durch Glühen weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann.

Die Schwefelverbindungen des Antimons, von denen das Antimontrisulfid Sb_2S_3 das vorzüglichste Antimonerz ist, haben schon einen mehr ausgesprochen säureartigen Charakter. Sie bilden leicht und gut charakterisirte Sulfosalze. Die freien Sulfosäuren sind hier ebenso wenig bekannt, wie beim Arsen, nur die Anhydrosulfide existiren in freiem Zustande. Sie entstehen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der beiden Reihen der Antimonverbindungen und fallen als voluminöse, rothe, amorphe Pulver nieder.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 . Als Grauspiessglanz bildet es dunkelgraue, strahlig krystallinische, weiche Massen von 4.7 spec. Gew. In der Hitze schmilzt es und erstarrt, wenn rasch abgekühlt, amorph, wenn langsam, krystallinisch. Das durch Fällung bereitete rothe Antimontrisulfid wird beim Erhitzen dunkelgrau, schmilzt und verhält sich dann ganz wie Grauspiessglanz.

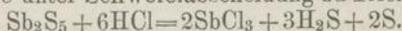
Das Antimontrisulfid ist löslich in alkalischen Sulfiden und bildet dann die Sulfantimonite. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt in Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff:



In der Natur kommt ein Antimonoxysulfid, Sb_2S_2O , vor (Rothspiessglanz), welches man auch künstlich durch Erhitzen einer Lösung von Antimonchlorid (oder Brechweinstein) mit unterschwefligsaurem Natrium auf 80—90° erhält. Es wird im Grossen dargestellt, heisst Antimonzinner und findet als rother Farbstoff Verwendung. Zu medicinischen Zwecken bereitet man ein Antimonpräparat, *Kermes minerale* genannt, welches ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonoxyd ist und durch Kochen von Antimontrisulfid mit Natriumcarbonat oder durch Glühen beider hergestellt wird.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , Goldschwefel, (*Sulfur auratum*) entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonsäure in Salzsäure, oder durch

Zersetzen des Natriumsulfantimoniats (s. bei Natrium) mit Salzsäure. Im Aeussern ist es dem Trisulfid ähnlich. Beim Erhitzen zerfällt es in Trisulfid und Schwefel, ebenso wird es von Salzsäure unter Schwefelabscheidung zu Trichlorid gelöst:



Antimonverbindungen, z. B. Algarothpulver, Antimontrisulfid, Kermes minerale, Goldschwefel, waren früher sehr geschätzte Arzneimittel und verdanken ihre Wirksamkeit einem geringen Gehalte an Arsen. Jetzt, wo sie für medicinischen Gebrauch vollkommen arsenfrei sein müssen, werden sie immer seltener angewendet. Nur der sog. Brechweinstein (s. org Chem.) ist noch ein für die Medicin sehr wichtiges Antimonpräparat. Im Allgemeinen ist die Wirkung der Antimonverbindungen auf den Organismus brechenerregend.

Das Antimon wird in seinen Verbindungen nach folgenden Methoden nachgewiesen:

1) durch nascirenden Wasserstoff geht es zum kleinen Theil in Antimonwasserstoff über, der wie Arsenwasserstoff erkannt und auf die S. 145 beschriebene Weise von diesem unterschieden wird.

2) Ein kleines Körnchen der auf eine Antimonverbindung zu untersuchenden Substanz mit einem kleinen Stückchen Zink und einem Tropfen Schwefelsäure auf den Deckel eines Platintiegels gebracht, erzeugt einen schwarzen Fleck, der durch Abspülen mit Wasser nicht verschwindet (Antimonmetall).

3) Lösungen von Antimonverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden sind, eine rothe Fällung von Schwefelantimon, welche in Ammoniumsulfid sich löst und auf Zusatz von Säuren unverändert sich wieder ausscheidet, dagegen unlöslich in Ammoniumcarbonat ist (Unterscheidung von Arsensulfid).

Vanadin Vd.

Atomgew. 51.3.

Das Vanadin kommt nur in geringer Menge und selten in der Natur in Form von vanadinsauren Salzen vor.

Das Vanadinmetall, welches nur aus den Chloriden durch haltendes Glühen im Wasserstoffstrom erhalten werden kann, ist ein weisslich graues Pulver vom spec. Gew. 5.5, das in Salzsäure unlöslich, in heisser concentrirter Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich ist, an der Luft sich nicht verändert, aber beim Erhitzen zu Vanadinsäureanhydrid verbrennt.

Das Vanadin bildet ebenso wie die noch folgenden Elemente dieser Gruppe keine Wasserstoffverbindung. Dagegen liefert es eine ganze Reihe von Chloriden und Oxychloriden.

Vanadintrichlorid, VdCl_3 , bildet rothe, an der Luft zer-

fiessliche Krystalle, ist nicht-flüchtig und verwandelt sich beim Glühen in Vanadinsäureanhydrid.

Vanadindichlorid, $Vd_2Cl_4(VdCl_2)$, bildet apfelgrüne, zerfiessliche Tafeln. Diese beiden Chloride werden dargestellt aus dem

Vanadintetrachlorid, $Vd_2Cl_8(VdCl_4)$, welches durch Einwirkung von Chlor auf Vanadin entsteht. Es ist eine braune, bei 154° siedende, beim Aufbewahren allmählig in Chlor und Vanadintrichlorid zerfallende Flüssigkeit.

Vanadinoxychlorid, $VdOCl_3$, entsteht, wenn ein Gemenge von Vanadinoxyd und Kohle im Chlorgase erhitzt wird. Es ist eine citronengelbe, bei 127° siedende, durch Wasser in Vanadinsäure und Salzsäure zersetzbare Flüssigkeit. Mit Wasserstoff zugleich durch eine rothglühende Röhre geleitet, wird es in drei andere Oxychloride $VdOCl$, Vd_2O_3Cl und $VdOCl_2$ verwandelt.

Vanadinoxyd, Vd_2O_3 , entsteht durch Glühen von Vanadinsäureanhydrid im Wasserstoffstrom, ist ein schwarzes glänzendes Pulver, unlöslich in Säuren, das beim Erhitzen an der Luft zu Vanadinsäureanhydrid verbrennt. Ferner sind dem Dichlorid und Tetrachlorid entsprechende Sauerstoffverbindungen bekannt, das

Vanadinoxydul, $Vd_2O_2(VdO)$, ein graues, metallglänzendes Pulver, löslich in Säuren, und in Lösungen begierig Sauerstoff aus der Luft absorbirend. Dabei wird seine Lösung blau.

Vanadindioxyd, $Vd_2O_4(VdO_2)$, ist ein indigblaues Pulver, in Säuren mit blauer Farbe löslich. Die blaue Lösung des oxydirten Oxyduls enthält das Dioxyd.

Die beständigste aller Vanadinverbindungen ist das

Vanadinsäureanhydrid, Vd_2O_5 , welches auch aus den in der Natur vorkommenden vanadinhaltigen Mineralien dargestellt, als Ausgangspunkt für die anderen Vanadinverbindungen gilt. Es ist eine röthlich braune, in Wasser fast unlösliche, in Säuren mit rother Farbe und in Alkalien (unter Bildung vanadinsaurer Salze) leicht lösliche Masse. Durch reducirende Mittel (nascirenden Wasserstoff) wird seine Lösung in Säuren erst blau (Dioxyd), dann grün (Dichlorid). Die vanadinsaurer Salze leiten sich von den Säuren, H_3VdO_4 und $HVdO_3$, Vanadinsäure und Metavanadinsäure, und von den Polyvanadinsäuren $H_4Vd_3O_7$, $H_3Vd_4O_{11}$ und $H_2Vd_5O_{16}$ her.

Von diesen Säuren ist in freiem Zustande nur die Metavanadinsäure (Vanadinbronze) $HVdO_3$ bekannt, welche gelbe bronzenfarbene Krystalle bildet.

Noch seltener als das Vanadin und stets gemeinschaftlich mit einander kommen Niob und Tantal (in den Niobiten oder Columbiten und Tantaliten) vor.

Niob Nb.

Atomgewicht 95.

Kommt nur in Form niobsaurer Salze vor. Das Metall ist in reinem Zustande noch nicht bekannt. Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

Niobchlorid, $NbCl_5$, eine gelbe, krystallinische, bei 194° schmelzende, bei 240° siedende Masse. Durch Kochen mit Wasser zu Niobsäure und Salzsäure zersetzbar.

Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, eine weisse, seidenglänzende, bei 400° sublimirende, durch Wasser zu Niobsäure und Salzsäure zersetzbare Masse. Beide Chloride entstehen zugleich durch Glühen eines Gemenges von Niobsäureanhydrid und Kohle im Chlorstrom.

Niobsäureanhydrid, Nb_2O_5 , ein weisses, unschmelzbares, in der Hitze sich gelb färbendes Pulver. Durch Glühen im Wasserstoffstrom wird es zu Niobdioxid, Nb_2O_4 , reducirt. Auch Nioboxydul Nb_2O_2 ist bekannt.

Tantal Ta.

Atomgewicht 182.

Das Metall ist noch nicht bekannt. Seine Verbindungen entsprechen genau den Niobverbindungen und werden wie diese dargestellt.

Tantalchlorid, $TaCl_5$, ist eine hellgelbe, bei 211° schmelzende, bei 242° siedende Masse, durch Wasser zu Salzsäure und Tantalsäure zersetzbar.

Tantalsäureanhydrid, Ta_2O_5 , gleicht vollkommen dem Niobsäureanhydrid, wird jedoch durch Wasserstoff in der Rothgluth nicht reducirt.

W i s m u t h Bi.

Atomgewicht 210.

Das Wismuth kommt zwar nicht häufig vor, aber da es meist gediegen sich findet, ist es schon seit langer Zeit bekannt. Selten kommt es mit Sauerstoff als Wismuthoer, mit Schwefel als Wismuthglanz, mit Tellur als Tetradymit, und als Begleiter des Arsens und Antimons (im Speiskobalt) vor.

Es wird, um es von dem anhängenden Gestein, der Gangart, zu befreien, durch Ausschmelzen (Aussaigern) dargestellt, ist ein röthlich weisses, stark glänzendes, hartes und sprödes Metall, pulverisirbar, krystallisirt in würfelförmlichen Rhomboëdern, schmilzt bei 267° und ist in hoher Temperatur flüchtig. Sein spec. Gew. ist 9.9. Beim Liegen

an der Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen jedoch verbrennt es zu gelbem Wismuthoxyd, Bi_2O_3 .

In Salzsäure ist es unlöslich, in heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Wismuthsulfat, in Salpetersäure löst es sich leicht und schon in der Kälte zu Wismuthnitrat, in Königswasser zu Wismuthchlorid. Mit Chlor vereinigt es sich direct zu Wismuthchlorid.

Das Wismuth erscheint in den meisten seiner Verbindungen als Basis, ist also schon ein eigentliches Metall. Wegen seiner Analogie mit Antimon wird es gewöhnlich neben diesem abgehandelt.

Die Salze des Wismuths werden durch Wasser zersetzt. Auf Zusatz von Wasser zur Lösung eines Wismuthsalzes fällt ein Theil des Salzes mit Wismuthhydrat gemengt, sog. basisches Salz, nieder, während ein anderer Theil des Salzes mit dem Rest der Säure als saures Salz in Lösung bleibt. Man kann daher ein Wismuthsalz nicht in reinem Wasser auflösen, sondern nur unter Zusatz von Säure.

Das Wismuth verbindet sich nicht mehr mit Wasserstoff. Leitet man Chlor über erhitztes Wismuth, so erhält man das

Wismuthchlorid, BiCl_3 . Es ist eine weisse, weiche, leicht schmelzbare und destillirbare Masse (Wismuthbutter), verbindet sich mit den Chloriden des Kaliums, Natriums etc. zu krystallisirenden Verbindungen, ist löslich in Salzsäure, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Seine Lösung in Salzsäure wird durch vieles Wasser in Wismuthoxychlorid, BiOCl , zersetzt, ein weisses, krystallinisches, in Wasser völlig unlösliches Pulver.

Ausser dem Wismuthchlorid existirt eine Wismuthverbindung mit Chlor, welche weniger Chlor enthält, das

Wismuthsubchlorid, auch Wismuthchlorür genannt, BiCl_2 oder Bi_2Cl_4 , welches durch Erhitzen von Wismuthchlorid mit Wismuth, oder von Quecksilberchlorür mit Wismuth entsteht. Es ist eine schwarze amorphe Masse, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt.

Auch Wismuthbromid, BiBr_3 , und Wismuthjodid, BiJ_3 , sind bekannt. Beide sind feste krystallinische Körper.

Wismuthhydrat, HBiO_2 , entsteht, wenn die Lösung eines Wismuthsalzes mit Kaliumhydrat versetzt wird, und stellt eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Masse dar. Durch Erhitzen geht es über in

Wismuthoxyd, Bi_2O_3 , welches ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver ist.

Die Wismuthsalze leiten sich sowohl von dem in freiem Zustande nicht existirenden normalen Wismuthhydrat, H_3BiO_3 , oder $\text{Bi}(\text{OH})_3$, als auch von dessen zweitem Anhydrid, HBiO_2 , oder $\text{BiO}(\text{OH})$, ab. Diese letzteren Salze entstehen meist bei der Zersetzung der ersteren durch Wasser.

Von den Wismuthsalzen sind zu erwähnen **Wismuthnitrat**, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, durch Auflösen von Wismuth in concentrirter Salpetersäure zu erhalten. Krystallisirt mit 5 Mol. H_2O . Durch vieles Wasser geht es in das basische Salz $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ über, welches bei 80° H_2O verliert und sich in BiONO_3 verwandelt. Durch warmes Wasser wird es zu Gemengen von Wismuthhydrat und basischem Wismuthnitrat zersetzt. Ein solches zersetztes Gemenge von $\text{BiO}(\text{NO}_3) + \text{BiO}(\text{OH})$ ist das officinelle *Magisterium Bismuthi*, *Bismuthum subnitricum*, welchem die Zusammensetzung $4\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{BiOOH}$ zukommt.

Wismuthsulfat, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Durch Auflösen von Wismuthoxyd in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zu erhalten. Es ist wenig beständig. Beim Abdampfen einer Wismuthoxydlösung in verdünnter Schwefelsäure erhält man das Salz $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ als weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Wismuthsäure, wahrscheinlich HBiO_3 , erhält man in unreinem Zustande durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat, in welcher Wismuthoxyd suspendirt sich befindet, als rothes, wenig beständiges Pulver.

Es giebt auch eine dem Wismuthchlorür entsprechende Sauerstoffverbindung, das

Wismuthoxydul, BiO oder Bi_2O_3 , welches entsteht, wenn eine Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine verdünnte Lösung von Kaliumhydrat gegossen wird. Es ist ein graues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verglimmt. Feucht oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wismuthhydrat.

Wismuthsulfid, Bi_2S_3 , kommt als Wismuthglanz in der Natur vor und bildet graue nadelförmige Krystalle oder

blättrige Massen. Ebenso erhält man es durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile.

Dagegen erhält man es als schwarzes, amorphes Pulver, wenn man die Lösung eines Wismuthsalzes mit Schwefelwasserstoff versetzt. In diesem Zustande wird es durch concentrirte Salzsäure und Salpetersäure zersetzt. Es bildet mit Alkalisulfiden keine Sulfosalze und ist daher unlöslich in denselben.

Die Verbindungen des Wismuths werden durch folgende Mittel erkannt:

- 1) Vieles Wasser zersetzt sie und bringt eine weisse Fällung hervor.
- 2) Durch Kalium- oder Natrium- oder Ammoniumhydrat wird eine weisse Fällung von Wismuthhydrat erzeugt.
- 3) Schwefelwasserstoff erzeugt eine braunschwarze Fällung von Wismuthsulfid.

Die acht, in dieser Gruppe abgehandelten Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadin, Niob, Tantal, Wismuth, treten sämmtlich, wie wir gesehen haben, sowohl dreiwertig, als auch fünfwertig auf. Ausserdem bilden sie, namentlich im letzten Gliede (Wismuth) schon einen Uebergang zu den eigentlichen Metallen. Denn während der Stickstoff, der Phosphor und das Arsen selbst als dreiwertige Elemente noch Sauerstoffverbindungen mit stark saurem Charakter erzeugen: salpetrige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, sind die entsprechenden Verbindungen des Antimons und des Wismuths (die drei seltenen Elemente können wir ausser Betracht lassen) schon basischer Natur und setzen sich mit Säuren zu Salzen um. Nur in denjenigen Sauerstoffverbindungen, in welchen die Elemente dieser Gruppe fünfwertig erscheinen, bilden sie sämmtlich Säuren, die Säure des Wismuths jedoch ist sehr unbeständig, und auch hierin documentirt sich die metallische Natur des Wismuths.

Mit der Stickstoff-Phosphorgruppe nicht verwandt, aber als dreiwertiges Element neben dieser zu beschreiben ist das Bor.

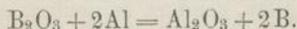
Bor B.

Atomgewicht 11.

Das Bor kommt in freiem Zustande nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff. Das Natriumsalz der Borsäure wurde seit den ältesten Zeiten aus Indien unter dem Namen Tinkal nach Europa eingeführt, hier gereinigt und als Borax bezeichnet. Das Bor kommt aber auch als freie Borsäure vor, welche mit Wasserdämpfen der Erde entquillt (Fumarolen), ferner als Magnesiumsalz (Boracit), als Calciumsalz (Datolith) und als Calcium- und Natriumsalz (Boronatrocalcit).

Man stellt das Bor dar aus dem Borsäureanhydrid, B_2O_3 , indem man dieses mit Natrium unter einer Decke geschmolzenen Kochsalzes (um den Zutritt der Luft zu verhindern) der Rothgluth aussetzt. Auf diese Weise erhält man ein grünlich braunes amorphes Pulver, welches beim Erwärmen an der Luft sich leicht entzündet und mit starkem Glanz zu Borsäureanhydrid verbrennt. Durch oxydierende Säuren (Salpetersäure, Königswasser, selbst Schwefelsäure) wird es leicht in Borsäure übergeführt.

Man kann aber auch das Bor in krystallisirtem Zustande erhalten, wenn man nämlich Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aluminium der stärksten Weissgluth aussetzt:



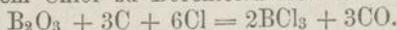
Das zuerst reducirte Bor löst sich alsdann in dem geschmolzenen Aluminium und scheidet sich beim langsamen Erkalten desselben in Krystallen aus. Das krystallisirte Bor, Diamantbor genannt, wird viel schwieriger verändert als das amorphe, man kann es an der Luft glühen, ohne dass es eine Veränderung erleidet, ebenso sind Säuren ohne Einwirkung auf dasselbe. Es bildet stark glänzende Quadratöaeder vom spec. Gew. 2.68.

In Chlorgas geglüht verwandeln sich beide zu Borchlorid, ebenso verbinden sich beide in der Rothgluth direct mit Stickstoff.

Mit Wasserstoff ist keine Verbindung des Bors bekannt.

Borchlorid, BCl_3 , entsteht durch Glühen von Bor in Chlorgas, ferner, wenn man Chlorgas über ein glühendes

Ge enge von Borsäureanhydrid mit Kohle leitet. Kohle allein ist nicht im Stande, das Borsäureanhydrid zu Bor zu reduciren, auch nicht in stärkster Weissgluth, gleichwohl findet eine solche Reduction statt, wenn zugleich ein anderes Angriffsmittel, das Chlor, zur Wirkung kommt. Es wird alsdann zuerst für einen Augenblick Bor gebildet, welches sofort mit dem Chlor zu Borchlorid sich vereinigt:

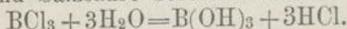


Borsäureanhydrid

Kohlenoxyd.

Wir werden später der Thatsache häufiger begegnen, dass der vereinigte Angriff von Kohle und Chlor eine Wirkung hervorruft, wo jedes für sich durchaus wirkungslos ist. Schon bei der Darstellung der Chloride des Vanadins, des Niobs und des Tantals haben wir das gleiche Verfahren, Chlor auf ein Gemenge der Säureanhydride und Kohle einwirken zu lassen, anwenden sehen, vergl. S. 148 und 149.

Das Borchlorid ist eine farblose bei 18° siedende Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und durch Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure zersetzt wird:



Durch Erhitzen von amorphem Bor in Bromdampf erhält man Borbromid BBr_3 , eine dem Borchlorid analog sich verhaltende Flüssigkeit.

Flusssäure zersetzt das Borsäureanhydrid unter Bildung von Borfluorid, BF_3 . Es ist aber nicht nöthig, die Flusssäure rein darzustellen, sondern es genügt, ein Gemenge von Borsäureanhydrid mit gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure zu erwärmen. (Flussspath und concentrirte Schwefelsäure liefern bekanntlich Flusssäure s. S. 71.):



Flussspath

Calciumsulfat.

Borfluorid, BF_3 , ist ein farbloses, an der Luft Nebel bildendes Gas, welches durch starken Druck condensirbar ist. Wasser absorbirt es sehr stark (bis zu seinem 1000fachen Volumen) und zersetzt es zugleich in ein Gemisch von Borsäure und eine neue eigenthümliche Säure, die Borfluorwasserstoffsäure, $\text{HF} + \text{BF}_3$ oder HBF_4 , welche nicht in wasserfreiem Zustande, sondern nur in wässriger Lösung und in Salzen bekannt ist.

Borsäure, $\text{B}(\text{OH})_3$ oder H_3BO_3 , kommt in den vulkanischen Dampfströmen (Fumarolen) Italiens in Toscana,

den liparischen Inseln und der Insel Volcano, und in einigen durch die Fumarolen entstandenen heißen Quellen und Sümpfen (Laguni) vor, aber auch in fester Form als Sassolin. Sie wird meist aus den Fumarolen Toscanas gewonnen. Man lässt nämlich die heißen der Erde entquillenden Dämpfe in grosse, gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins treten, bildet also gleichsam künstliche Lagunen. Das Wasser kommt bald ins Sieden und verdampft, während es sich mit der in den Dämpfen enthaltenen Borsäure immer mehr sättigt und bei hinreichender Concentration von den Fumarolen entfernt und erkalten gelassen wird. Es krystallisirt unreine Borsäure heraus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Borsäure bildet glänzende, schuppige Krystalle, die in 25 Theilen Wasser löslich sind. Die Lösung reagirt schwach sauer. Ein mit gelber Curcumatinctur bestrichenes Papier wird, mit Borsäurelösung befeuchtet, nach dem Trocknen orangeroth, welche Farbe durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien in Blau verwandelt wird. Die Borsäure löst sich auch in Alkohol. Wird eine solche Lösung angezündet, oder wird Borsäure nur mit Alkohol übergossen und der Alkohol dann entzündet, so färbt sich die sonst bläuliche Flamme des Alkohols namentlich an den Rändern grün.

Die Borsäure ist eine schwache Säure, deren Salze theilweise schon beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Sie ist feuerbeständig, mit Wasserdämpfen jedoch ein wenig flüchtig.

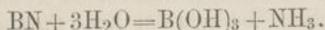
Auf 100° erhitzt, verliert sie ein Mol Wasser und verwandelt sich in $\text{BO}(\text{OH})$, in Glühhitze bläht sie sich stark auf, schmilzt dann und geht in ihr Anhydrid B_2O_3 über, welches eine glasartige durchsichtige Masse bildet und in Wasser unter Bildung von Borsäure löslich ist.

Bor verbindet sich auch mit Schwefel zu Schwefelbor, B_2S_3 ; eine amorphe, glasartige Masse, die durch Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das Bor gehört zu den wenigen Elementen, die sich direct mit Wasserstoff vereinigen.

Der **Borstickstoff**, BN, kann daher durch Glühen von amorphem Bor in Stickstoffgas oder Ammoniakgas, oder auch durch sehr heftiges Glühen eines Gemenges von B_2O_3 und Kohle im Stickstoffstrom erhalten werden, bildet ein

weisses, leichtes, amorphes Pulver und leuchtet, in eine Flamme gehalten, mit intensivem, grünlich weissem Licht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird es in Borsäure und Ammoniak zersetzt:



Die Borverbindungen (wir berücksichtigen hier nur die Borate) werden daran erkannt, dass sie mit Schwefel und Alkohol übergossen und angezündet, mit grünesäurter Flamme brennen.

Wir gelangen nun zu den vierwerthigen Metalloiden, deren letzte Glieder, ebenso wie die der drei- und fünfwerthigen, nach jeder Richtung hin metallische Eigenschaften besitzen.

Kohlenstoff C.

Atomgewicht 12.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur sehr verbreitet vor. In freiem Zustande findet er sich als Diamant, als Graphit, und als Ueberrest organischen Lebens (Steinkohle, Anthracit etc.), ferner mit Wasserstoff verbunden als Petroleum oder Steinöl und Asphalt, mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäureanhydrid in der Luft, in allen Gewässern, mit Sauerstoff und Metallen vereint, als kohlensaure Salze, namentlich als Calciumcarbonat (Kalkstein). Endlich ist er der wesentlichste, nie fehlende Bestandtheil aller organischen Stoffe.

Der Kohlenstoff tritt in drei von einander gänzlich verschiedenen Modificationen auf, welche nur die Eigenschaft gemeinsam haben, dass sie in hoher Temperatur sich mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbinden, und dass sie (mit Ausnahme des geschmolzenen Eisens) in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, Diamant, Graphit und amorphe Kohle.

1) Diamant. Als Diamant kommt der Kohlenstoff in wenigen Gegenden der Erde (Indien, Brasilien, Cap der guten Hoffnung, Ural) meist lose im Sande, selten in einem eigenthümlichen Mineral eingebettet (im Itacolomit, nur in Brasilien) vor. Er bildet Krystalle vom regulären System, meist vielflächige, mit stark gekrümmten Kanten, ist in ganz reinem Zustande farblos, durchsichtig, von hohem Glanze und starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein specifisches Gewicht ist 3.5. Er ist der härteste aller Körper, aber

spröde und pulverisirbar. Er lässt sich nur mit seinem eigenen Pulver schleifen. Im Sauerstoff zur Rothgluth erhitzt verbrennt er mit grossem Glanze zu Kohlensäureanhydrid. Er wird durch Säuren durchaus nicht verändert.

2) Graphit. Als Graphit oder Reissblei kommt der Kohlenstoff in den ältesten Gebirgen (Granit, Gneis, Thonschiefer) in Gängen oder Lagern vor, entweder in eisengrauen, glänzenden, weichen und abfärbenden Plättchen, oder in grösseren, sechsseitigen Tafeln. Er lässt sich mit dem Messer schneiden und hinterlässt auf Papier einen bleigrauen Strich (seine Verwendung zu Bleistiften). Er ist ein guter Electricitäts- und Wärmeleiter, besitzt das spec. Gew. 2.2, lässt sich bei Luftabschluss auf die höchsten Temperaturen erhitzen, ohne Veränderung zu erleiden; an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrennt er meist noch schwieriger als der Diamant zu Kohlensäureanhydrid.

Er lässt sich künstlich darstellen durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem Eisen. Wird solches mit Kohlenstoff imprägnirtes Eisen mit Salzsäure behandelt, so löst das Eisen sich zu Eisenchlorür, und der Graphit bleibt in Form von kleinen Plättchen zurück.

Durch ein Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium wird er in ein Gemenge von gelben, in Wasser unlöslichen Körpern verwandelt, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten (Oxyde des Graphits, Graphitsäuren).

Diamant und Graphit sind die beiden krystallisirten Modificationen des Kohlenstoffs. Ausserdem tritt der Kohlenstoff noch in amorphem Zustande auf, und zwar dann stets als Ueberrest zersetzter organischer Stoffe, der je nach dem Material, aus welchem er dargestellt worden ist, und je nach der Art und Weise, wie er sich gebildet hat, ein verschiedenes Aussehen besitzt. Dazu kommt noch, dass der in der Natur vorkommende amorphe Kohlenstoff ein mehr oder weniger weit fortgeschrittenes Zersetzungsproduct von Pflanzen ist, also auch die sonstigen Bestandtheile der Pflanzen enthält und daher mehr oder weniger mit anderen Stoffen verunreinigter Kohlenstoff ist. Amorpher Kohlenstoff (Kohle) wird stets erhalten, wenn organische Stoffe bei Luftabschluss oder bei ungenügendem Luftzutritt erhitzt werden, oder bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam zersetzen. Dabei bleiben natürlich alle nicht flüchtigen Stoffe, welche man im gewöhnlichen Leben *Asche* nennt, in der Kohle zurück.

So unterscheidet man

1) *Holzkohle*, welche durch Erhitzen von Holz entweder in eisernen Cylindern, die nur einen Ausweg für die flüchtigen Bestandtheile gestatten, oder in Meilern (aus Holzscheiten aufgebaute und mit einer porösen, aus Erde bestehenden Decke versehene grosse Kegel) dargestellt wird. Die Bereitung der Holzkohle in Cylindern gestattet das Aufangen aller flüchtigen Producte (vorzüglich Holztheer, Holzessig und Leuchtgas), dagegen ist die Kohle selbst nicht so gut wie die in Meilern gewonnene. Die Kohle besitzt den ganzen Aschengehalt des Holzes, der ihr durch Auslaugen mit Säuren zum

grössten Theil entzogen werden kann. Sie ist porös, hat die Structur des Holzes, ist leicht pulverisirbar und besitzt die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in grosser Menge zu absorbiren und in ihren Poren zu verdichten. Diese Eigenschaft äussert sie namentlich gegen die in Wasser löslichen Gase, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc. Durch ihre grössere Dichtigkeit werden die von der Kohle absorbirten Gase reactionsfähiger. Eine Kohle, welche einige Zeit in Schwefelwasserstoffgas gelegen hat, bewirkt, sobald sie in Sauerstoff gebracht wird, eine starke Explosion. Der Schwefelwasserstoff vereinigt sich alsdann schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion mit Sauerstoff. Ferner besitzt die Holzkohle die Eigenschaft, viele Farbstoffe anzuziehen und auf sich niederzuschlagen, so dass eine gefärbte Lösung durch Holzkohle entfärbt werden kann. Endlich hat sie das Vermögen, manche hoch constituirte, riechende, namentlich die durch Fäulniss von Organismen entstehenden, der Gesundheit nachtheiligen Stoffe, auf sich niederzuschlagen und dort vollständig zu zersetzen. Sie wird daher als Desinfectionsmittel angewendet.

Uebelriechendes, durch faulende Stoffe unbrauchbares Wasser kann durch Filtriren durch Holzkohle trinkbar gemacht werden. (s. S. 85.) In Fässern, deren Innenfläche verkohlt ist, hält sich Trinkwasser sehr lange.

In höherem Grade noch als die Holzkohle besitzt die Fähigkeit des Gasverdichtens und Entfärbens

2) die Thierkohle, welche entweder durch Glühen von Blut (Blutkohle) oder Knochen (Knochenkohle) in verschlossenen Gefässen dargestellt wird. Die Aschenbestandtheile dieser Kohle können durch Auslaugen mit verdünnter Salzsäure fast vollständig entfernt werden. Sie ist poröser als die Holzkohle.

Sehr reiner Kohlenstoff ist

3) die Zuckerkohle, durch Glühen von Zucker erhalten, eine glänzende grossblasige Kohle, ferner

4) der Kienruss, welcher durch unvollständiges Verbrennen kohlenstoffreicher Körper als feines Pulver sich absetzt, endlich

5) die Gaskohle, welche bei der Gasfabrikation gewonnen wird und dort die inneren Wände der Gasretorte als dicke Kruste bekleidet. Sie entsteht durch Zersetzung der bei der Fabrikation entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase, ist sehr hart, kleinporig und kann mit der Säge bearbeitet werden.

Schliesslich sind noch zu erwähnen

6) die Coaks, die aus den Steinkohlen erhaltene Kohle, welche porös und schwer verbrennlich ist.

Steinkohlen, Braunkohlen, Torf sind kein Kohlenstoff, sie enthalten zu viele andere, von den Pflanzen, deren Zersetzungsproduct sie sind, herrührende flüchtige Stoffe. Die Steinkohle enthält 76—90 Proc., die Braunkohle 60—70 Proc. Kohlenstoff, der Torf noch weniger. Dagegen kann der Anthracit, eine sehr harte und schwer verbrennliche fossile Kohle, als fast reiner Kohlenstoff betrachtet werden, er enthält 96—98 Proc. davon.

Alle amorphe Kohle ist schwarz, wird durch Glühen bei Luftabschluss nicht verändert, beim Glühen an der Luft zu Kohlensäureanhydrid oxydirt. Durch Lösen in geschmolzenem Eisen wird sie in Graphit übergeführt. Durch Salpetersäure und chloresaures Kalium wird sie in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt.

Die leichtere oder schwerere Verbrennbarkeit der Kohle hängt von ihrer Porosität ab, je poröser sie ist, desto leichter verbrennt sie.

Wegen der grossen Neigung der Kohle bei höherer Temperatur Sauerstoff aufzunehmen, ist sie in der Rothgluth ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Obwohl der Kohlenstoff sich direct nur mit wenigen anderen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff bei Gegenwart von Kalium oder Natrium) verbindet, sind doch seine auf indirectem Wege entstehenden Verbindungen so zahlreich, dass sich schon früh das Bedürfniss herausgestellt hat, dieselben gesondert von den Verbindungen der anderen Elemente in einer Chemie der Kohlenstoffverbindungen abzuhandeln (organische Chemie). Wir werden daher hier nur wenige sauerstoffhaltige nebst einigen wichtigen und in der Chemie vielfach angewendeten anderen Verbindungen des Kohlenstoffs besprechen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Kohlenstoff vollständig unveränderlich, erst in der Glühhitze geht er Verbindungen ein.

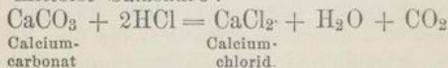
Mit Wasserstoff verbindet er sich zwar direct, wenn man zwischen Kohlepolen, welche in Wasserstoffgas sich befinden, den electricischen Funken durchschlagen lässt. Diese Kohlenwasserstoffverbindung ist jedoch nicht die einfachste Verbindung, die wir bereits in der Einleitung als Grubengas oder Sumpfgas kennen gelernt haben, sondern sie besteht aus zwei Atomen Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff, also C_2H_2 , Acetylen. Wir wollen sie hier nicht beschreiben.

Mit Chlor verbindet sich der Kohlenstoff nicht direct, es sind aber verschiedene Chlorverbindungen desselben bekannt, die alle auf indirectem Wege gewonnen werden.

Mit Sauerstoff und mit Schwefel verbindet sich der Kohlenstoff direct, in dem ersten Falle zu Kohlensäureanhydrid, CO_2 , im anderen zu Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Kohlensäureanhydrid, CO_2 , gewöhnlich nur Kohlensäure genannt. (Wir werden diesen letzteren Namen, ob-

wohl er falsch ist, gebrauchen, weil er sich im täglichen Leben zu sehr eingebürgert hat.) Die Kohlensäure findet sich in kleiner Menge in der atmosphärischen Luft. Sie strömt zuweilen aus Vulkanen und in vulkanischen Gegenden aus der Erde hervor (Hundsgrotte bei Neapel, Fuchsgrotte Pyrmonts). In allen Wässern ist sie gelöst enthalten, in grösserer Menge in den Säuerlingen. Sie entsteht durch Glühen von Kohle und kohlenstoffhaltigen Körpern an der Luft, durch Erhitzen mancher Metalloxyde mit Kohle, durch das Athmen der Thiere, bei der Zersetzung vieler organischer Körper durch Hitze oder Fäulniss. Dargestellt wird sie durch Zersetzung ihrer Salze, namentlich des Calciumsalzes mittelst Salzsäure:



Sie ist ein farbloses, geruchloses Gas von scharfem (prickelndem), schwach säuerlichem Geschmack. Durch starken Druck (36 Atmosphären bei 0°) kann sie zu einer farblosen, leicht beweglichen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit condensirt werden. Wird die flüssige Kohlensäure von ihrem Drucke befreit, also ausgegossen, so bewirkt die schnelle Verdunstung derselben eine so grosse Temperaturerniedrigung, dass ein Theil derselben zu einer weissen, lockeren, schneeartigen Masse erstarrt. Diese feste Kohlensäure siedet bei - 79°, trotzdem verdunstet sie wegen des geringen Wärmeleitungsvermögens, welches sie besitzt, nur langsam, hält sich also einige Zeit. Sie kann in die Hand genommen werden, weil sie stets von einer Atmosphäre gasförmiger Kohlensäure umgeben ist, die Haut der Hand also nicht unmittelbar berührt. Zerstört man jedoch diese Atmosphäre gasförmiger Kohlensäure, indem man sie mit den Fingern zusammendrückt, so empfindet man durch die ausserordentliche Kälte (wenigstens - 79°) einen heftigen Schmerz und bekommt eine weisse, schmerzhaft Blase, als ob man glühendes Eisen angefasst hätte.

Das spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure ist bei - 10° = 0.99, bei 0° = 0.94 (H₂O = 1), sie dehnt sich demnach stärker aus als Gase, obwohl im Allgemeinen die Ausdehnung der Flüssigkeiten bei weitem geringer ist als die der Gase. Jedoch verhalten sich auch andere zu Flüssigkeiten comprimirt Gase bei Temperaturen,

die weit über ihrem Siedepunkte liegen, in Betreff ihres Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure analog.

Ein anderes Factum von hohem Interesse muss bei der Kohlensäure erwähnt werden. Nur bei Temperaturen, die unter 31° liegen, lässt sie sich zur Flüssigkeit comprimiren, dagegen nicht bei solchen über 31° , selbst wenn durch den angewendeten Druck das Gasvolum kleiner geworden ist, als das Volum der flüssigen Kohlensäure betragen würde. Man nennt daher 31° den kritischen Temperaturpunkt oder absoluten Siedepunkt der Kohlensäure. Alle coërciblen Gase zeigen einen ähnlichen kritischen Temperaturpunkt, und die früher als permanente Gase betrachteten Stoffe, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, konnten nur condensirt werden, als man sie bei einer unter -100° liegenden Temperatur einem sehr hohen Druck aussetzte (vergl. S. 41).

Die gasförmige Kohlensäure ist schwerer als Luft, ihr spec. Gew. beträgt 22; sie ist also 1.524 mal so schwer als Luft und kann aus einem Gefäss in ein anderes nach unten gegossen werden. Sie röthet feuchtes blaues Lakmuspapier schwach und vorübergehend, ist nicht brennbar, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten, so dass eine brennende Kerze in ihr erlischt. Sie kann ebenso wenig das thierische Leben unterhalten, alle Thiere ersticken in ihr. Schon eine Luft, welche nur wenige Procente Kohlensäure enthält, ist zum Athmen untauglich. Wasser arsobirt bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum Kohlensäure. Da dieses Verhältniss unter jedem Druck dasselbe bleibt, und bei Vergrösserung des Druckes das Volumen der Kohlensäure wie das jedes Gases abnimmt, so absorbirt 1 Vol. Wasser auch 1 Vol. CO_2 bei 2 und bei 3 und 4 Atmosphären Druck. Ein Vol. CO_2 bei 2 Atmosphären ist aber gleich 2 Vol. bei einer Atmosphäre, ebenso 1 Vol. bei 3 Atmosphären gleich 3 Vol. bei einer Atmosphäre Druck u. s. w. Wenn wir daher nur die Volumina für den Druck einer Atmosphäre annehmen, so können wir sagen, Wasser absorbirt

bei dem Druck von 1 Atmosph.	— 1 Vol.
- - - - 2 - -	- 2 -
- - - - 3 - -	- 3 - etc.

Die unter höherem Drucke vom Wasser absorbirte Kohlensäure entweicht, sobald der Druck aufhört, das Wasser entlässt unter Aufbrausen einen Theil seiner Kohlensäure.

Darauf beruht das Moussiren des künstlichen Sodawassers und des Champagners.

Die Kohlensäure wird von einer Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat leicht und vollständig absorbiert, in einer Lösung von Bariumhydrat oder Calciumhydrat (Kalkwasser) erzeugt sie einen weissen Niederschlag und wird vorzüglich daran erkannt.

Beim Verbrennen des Kohlenstoffs in einem abgemessenen Volumen Sauerstoff erhält man ein dem Sauerstoff genau gleiches Volumen Kohlensäure. Denn ein Mol. Kohlensäure CO_2 ist gleich 2 Vol. und enthält 2 Atome oder 2 Vol. Sauerstoff.

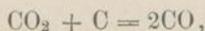
Sie wird in der Hitze von Kalium und Natrium unter Kohleabscheidung reducirt.

Die im Trinkwasser enthaltene Kohlensäure verleiht demselben den erfrischenden Geschmack (kohlenensäurefreies Wasser schmeckt fade). Sie bewirkt ferner die Löslichkeit des Calciumcarbonats im Wasser. In den Säuerlingen ist sie neben verschiedenen kohlensauren und anderen Salzen enthalten. So unterscheidet man 1) alkalische Säuerlinge, welche neben freier Kohlensäure Natriumcarbonat enthalten (Ems, Teplitz, Karlsbad), 2) Eisensäuerlinge, welche neben CO_2 Eisencarbonat enthalten (Pyrmont, Franzensbad), 3) salinische Säuerlinge, welche neben CO_2 und Carbonaten Sulfate und Chloride (namentlich des Natriums) enthalten.

Die eigentliche Kohlensäure, welche die Formel $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ haben müsste, ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in Form von Salzen. Sie besitzt zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome, ist also eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, primäre oder saure, und secundäre oder neutrale Carbonate. Die meisten ihrer Salze sind in Wasser unlöslich, alle werden sie durch andere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, zersetzt, indem Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen der Flüssigkeit entweicht.

Ausser der Kohlensäure giebt es noch eine Verbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, in welcher mit einem Atom C nur ein Atom O verbunden ist, das C demnach als nur zweiwerthiges Element fungirt. Sie heisst

Kohlenoxyd, CO , und entsteht durch Ueberleiten von Kohlensäure über glühende Kohlen:



ferner durch Reduction der Kohlensäure mittelst Zink oder Eisen, durch Glühen vieler Metalloxyde mit Kohle, durch Erwärmen mancher organischen Verbindungen mit Schwefelsäure. Auf die letztere Weise wird das Kohlenoxyd auch gewöhnlich dargestellt. Man erwärmt nämlich Oxalsäure oder Blutlaugensalz (zwei organische Verbindungen) mit concentrirter Schwefelsäure.

Es ist ein farbloses und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, welches angezündet mit schwach leuchtender bläulicher Flamme brennt. In der Rothgluth ist es ein starkes Reductionsmittel, ebenso verbindet es sich im Sonnenlicht direct mit Chlor und Brom und ist indifferent gegen Lakmus. Es ist nicht respirabel, vielmehr ein sehr heftiges und wegen seiner Geruchlosigkeit gefährliches Gift. Von einer Auflösung von Kupferchlorür in Ammoniak oder Salzsäure wird es in reichlicher Menge absorbirt, indem es mit dem Kupferchlorür eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindung bildet.

In unseren Zimmeröfen entsteht Kohlenoxyd, wenn beim Vorhandensein einer noch glühenden Kohlenschicht der Ofen durch eine Klappe geschlossen, also der Austritt der Feuergase aus der Esse verhindert wird. Denn alsdann tritt durch die Ritzen und Spalten des Ofens Luft zu den glühenden Kohlen, es findet eine unvollkommene Verbrennung und die Bildung von Kohlenoxyd statt, welches nicht durch die Esse entweichen kann, sondern durch die undichten Stellen des Ofens in das Zimmer gelangt. Es ist bekannt, wie häufig durch Einathmung von so entstandenem Kohlenoxyd Vergiftungen stattfinden.

Verbrennung Unter Verbrennung versteht man gewöhnlich die unter Lichterscheinung erfolgende Vereinigung eines Stoffes (meist des Kohlenstoffs) mit dem Sauerstoff der Luft. Wir nennen aber Verbrennung jede unter Lichterscheinung stattfindende chemische Vereinigung. So verbrennt feingepulvertes Arsen und Antimon in Chlor, das Verbrennungsproduct ist dann Arsenchlorid, Antimonchlorid. Der Wasserstoff brennt, wenn er angezündet wird, im Chlorgas, das Product der Verbrennung ist dann Wasser. Aber ebenso brennt das Chlor und der Sauerstoff im Wasserstoff. Wenn wir durch eine schmale Ausflussöffnung einen Strom von Sauerstoff in einen Cylinder mit Wasserstoff leiten, so können wir den Sauerstoff entzünden, und er brennt dann mit der bekannten bläulichen, kaum leuchtenden Flamme

wie im anderen Falle ein Wasserstoffstrom in ihm entzündet werden kann und fortbrennt. Der Wasserstoff hat in höherer Temperatur eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass er sich nicht nur direct mit ihm verbindet, sondern dass auch durch die Energie der Vereinigung eine so grosse Temperaturerhöhung herbeigeführt wird, dass der nachströmende Wasserstoff bis zum Glühen, d. h. zu der zur Vereinigung mit Sauerstoff nöthigen Temperatur, erhitzt wird. Es wird daher die Vereinigung beider so lange fort-dauern, bis beide oder eins von beiden Gasen vollständig aufgezehrt sind. Ebenso ist die Vereinigungsenergie des Kohlenstoffs mit Sauerstoff so gross, dass ein über glühende Kohlen geleiteter Sauerstoff- oder selbst Luftstrom, und die dadurch herbeigeführte chemische Action, die Kohlen fortwährend im Glühen erhält, d. h. in der zur Vereinigung mit Sauerstoff nöthigen Temperatur, bis aller Kohlenstoff aufgebraucht ist. Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs im Sauerstoff oder in der Luft ist Wasser, ebenso wie das Verbrennungsproduct des Sauerstoffs im Wasserstoff Wasser ist. Das Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs in Sauerstoff oder Luft ist Kohlensäure.

Wenn ein Körper, welcher in Luft verbrennbar ist, sich mit Sauerstoff oder einem anderen Elemente mit so grosser Energie verbindet, dass die einmal eingeleitete Vereinigung Hitze genug entwickelt, um die fernere Vereinigung, und zwar unter Lichtentwicklung, bewirken zu können, so ist er brennbar; wenn ein solcher Körper bei der hohen Temperatur gasförmig ist, so brennt er mit Flamme, wenn er jedoch nicht gasförmig ist, so brennt er nur (wie die Kohlen) unter Glühen, ohne Flamme. Wenn ferner ein Körper bei der Verbrennungstemperatur zwar gasförmig ist, aber ein nicht vergasbares Verbrennungsproduct liefert, wie das Magnesium, welches zu Magnesiumoxyd (Magnesia) verbrennt, oder wenn der Körper, wie es bei den meisten organischen Verbindungen der Fall ist, bei der sehr hohen Verbrennungstemperatur sich zersetzt und feste Zersetzungsproducte liefert, so brennt er gewöhnlich mit leuchtender Flamme.

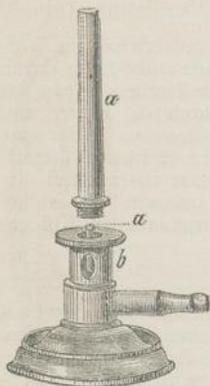


Fig. 22.

Es werden nämlich alsdann die festen Partikelchen in der Flamme zur Weissgluth erhitzt, die Flamme wird weissleuchtend. Nehmen wir als Beispiel unser Leuchtgas. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen. Letztere zersetzen sich in der Flamme durch die hohe Temperatur derselben in ihre Bestandtheile, in Kohlenstoff und Wasserstoff. Es verbrennen also in der Flamme des Leuchtgases neben einander Kohlenstoff und

Wasserstoff. Der Wasserstoff als leichtes Gas steigt in die Höhe an den Rand der Flamme, findet dort zur Genüge Luft, d. h. Sauerstoff und verbrennt. Der Kohlenstoff hingegen, welcher in festen kleinen Partikelchen in der Flamme schwebt, kann nicht so schnell an den Rand der Flamme gelangen, denn nur dort ist reichlich Luft vorhanden, er bleibt einige Zeit unverbrannt in der Flamme, wird weissglühend und macht dadurch die Flamme leuchtend. Man kann sich davon in leichtester Weise überzeugen, wenn man die brennenden Stoffe der Flamme an einer Stelle durch plötzliches Abkühlen verbrennungsunfähig macht, wenn man z. B. eine kalte Porcellanschale in die Flamme hineinhält. Man beobachtet dann alsbald, dass sich Kohle als schwarzer Russ an die Porcellanschale absetzt; die Kohle also war es, welche in der Flamme in freiem Zustande sich befand und als solche verbrannte. Es giebt aber ein Mittel, welches gestattet, die Verbrennung der Kohle so schnell zu bewirken, dass sie keine Zeit zum Weissglühendwerden hat, welches also eine sonst leuchtende Flamme nicht leuchtend brennen zu lassen erlaubt. Man braucht nur das Gas mit Luft zu mischen, dann ist genügend Sauerstoff vorhanden, um die Verbrennung aller Theile des Leuchtgases aufs schnellste bewerkstelligen zu können. In den Laboratorien bedient man sich eines solchen Gasbrenners, der vorstehende Form besitzt (Fig. 22). Das Leuchtgas strömt in denselben durch die kleine Oeffnung *a* und steigt, gemischt mit Luft, welche durch die Löcher der Kapsel *b* eindringt, in die Röhre *a'* (welche natürlich festgeschraubt wird), aus deren oberer Oeffnung es ausströmt, und angezündet mit nicht leuchtender, bläulicher, nicht Russ absetzender Flamme brennt. Sobald man die Löcher der Kapsel *b* schliesst, kann keine Luft eindringen, das Gas brennt natürlich alsdann mit weissleuchtender Flamme. Betrachten wir die leuchtende Flamme (Fig. 23) eines solchen Brenners (bei geschlossenen Löchern), so bemerken wir drei verschiedene Zonen in derselben, einen inneren dunklen Kegel (*a*), einen weissen breiten Mantel (*b*), welcher das Leuchten bewirkt, und um diesen einen schmalen blauen äusseren Mantel (*c*).

Der innere dunkle Kegel *a* besteht aus Leuchtgas, welches allmählig sich erwärmt und durch den Luftzutritt sich entzündet. In diesem inneren Kegel kann man das Gas mit Leichtigkeit nachweisen, wenn man eine offene Glasröhre schräg hineinhält. Ein Theil des Gases strömt durch die Glasröhre und kann am anderen Ende derselben entzündet werden. Ein gewöhnliches Streichholz, welches schnell in den inneren Kegel gesteckt wird, brennt nicht, obwohl der Schwefel schmilzt. Es fehlt dem Phosphor der Sauerstoff zum Verbrennen.



Fig. 23.

In dem weissen Mantel *b* findet darauf die eigentliche Verbrennung statt. Das Weiss rührt, wie oben auseinandergesetzt wurde, von ausgeschiedenen weissglühenden Kohlepartikelchen her. Die Verbrennungsproducte in diesem Theil der Flamme sind Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd (welches durch den Mangel an Sauerstoff entsteht). Hält man eine Glasröhre in den weissen Mantel, so beschlägt sie sich mit Thau, vom niedergeschlagenen Wasserdampf herrührend; leitet man die Verbrennungsproducte durch Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag (Calciumcarbonat) durch die Kohlensäure der Flamme. Schwieriger gelingt die Nachweisung des Kohlenoxyds durch gewöhnliche Mittel. Aber es macht sich selbst kenntlich dadurch, dass es an den Rand des Mantels strömt, dort überschüssigen Sauerstoff vorfindet und mit der ihm eigenthümlichen bläulichen Flamme zu Kohlensäure verbrennt. Das ist der äusserste blaue Mantel.

Auch der Lebensprocess der Thiere ist nichts weiter als eine Verbrennung, die jedoch bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, daher ohne Lichterscheinung, stattfindet. Durch das Athmen nehmen die Thiere Sauerstoff aus der Luft auf, der vom Blut absorbirt durch die Arterien zu allen Theilen des thierischen Körpers hingeführt, dort die complicirt zusammengesetzten Stoffe oxydirt, und zwar den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser (Stickstoff zu verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Harnstoff, Harnsäure etc., Schwefel zu Schwefelsäure, Phosphor zu Phosphorsäure). Diese Verbrennungsproducte verlassen den Organismus auf verschiedenen Wegen, und zwar wird die Kohlensäure durch das Blut der Venen wieder in die Lungen befördert und von dort ausgeathmet.

Der Lebensprocess der Pflanzen ist im Wesentlichen ein entgegengesetzter. Sie nehmen aus der Luft und aus dem Boden Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. auf, zersetzen unter dem Einfluss des Sonnenlichts durch die in den grünen Blättern enthaltenen Chlorophyllkörner diese Stoffe, indem sie aus dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff, dem Stickstoff und einem geringen Theile des Sauerstoffs die unendliche Mannigfaltigkeit der in ihrem Körper enthaltenen Verbindungen erzeugen, während sie den grössten Theil des Sauerstoffs ausathmen. Der thierische Lebensprocess ist daher ein Oxydationsprocess, der pflanzliche dagegen ein Reductionsprocess. Ausserdem werden durch den thierischen Lebensprocess hochconstituirte Stoffe in einfachere verwandelt, durch den pflanzlichen einfach constituirte Stoffe in complicirt zusammengesetzte übergeführt. Die Pflanzen bauen die hochconstituirten Stoffe durch den Lebensprocess auf, die Thiere zerlegen sie. Weil nun das Leben der Thiere und Pflanzen sich ergänzt und so gegenseitig bedingt (ohne Pflanzen würde allmählig durch das Leben der Thiere aller Sauerstoff der Luft aufgezehrt werden und somit die Thierwelt untergehen, wie ohne Thierwelt die Pflanzen bald alle Kohlensäure verbraucht

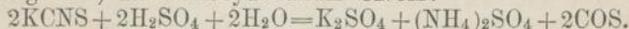
haben würden und vergehen müssten), bezeichnet man den Gesamtlebensprocess aller organischen Wesen als den Kreislauf des Lebens.

Der Kohlenstoff verbindet sich direct mit Schwefel zu

Schwefelkohlenstoff, CS_2 , welcher in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure entspricht. Man stellt ihn dar, indem man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet und das Vereinigungsproduct beider durch starke Abkühlung condensirt. Er stellt eine farblose, stark lichtbrechende, etwas unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.27 dar, siedet bei 47° , ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid. Sein Dampf mit Sauerstoff gemengt und entzündet, explodirt heftig. Er löst Schwefel, Phosphor, Jod, Oele, Harze und ähnliche in Wasser unlösliche Stoffe sehr leicht, ist seinerseits in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Er ist das Anhydrid der Säure H_2CS_3 , der Sulfokohlensäure, welche ein sehr unbeständiges rothbraunes Oel ist, und bildet Salze, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind. Ausführlicheres darüber wird in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen mitgetheilt.

Es ist keine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kohlenstoffs bekannt, dagegen eine, welche zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff in der Mitte steht, das

Kohlenoxysulfid, COS . Es bildet sich, wenn Kohlenoxyd und Schwefel durch eine glühende Röhre geleitet wird, ferner durch Einwirkung concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfoeyankalium CNSK:



Sulfoeyankalium.

Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, leicht entzündliches Gas, welches sich mit Wasser allmähig, mit Basen sofort in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt:



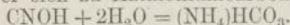
1 Vol. Wasser löst 1 Vol. des Gases. Es wirkt wie Schwefelwasserstoff schon in kleiner Quantität giftig.

Wir wollen noch einige Verbindungen des Kohlenstoffs hier erwähnen, weil sie für die analytische Chemie von Wichtigkeit sind

Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, CNH. Sie wird aus dem sog. gelben Blutlaugensalz (Eisenkaliumcyanür, $K_4Fe(CN)_6$) dargestellt, ist eine farblose, eigenthümlich riechende, mit Wasser mischbare, höchst giftige Flüssigkeit, die bei 27° siedet und sich beim Aufbewahren zersetzt. Sie ist eine Säure, ihr Wasserstoff kann leicht durch Metalle vertreten werden.

Von ihr leitet sich her die durch Vertretung des H durch Hydroxyl entstandene

Cyansäure, CN(OH), eine farblose, heftig riechende Flüssigkeit, die mit Wasser sich zu Ammoniumcarbonat umsetzt:



Sie bildet Salze.

Von der Blausäure leitet sich ferner her die durch Vertretung des H durch SH entstandene

Sulfocyansäure, CNSH, eine farblose, sich leicht zersetzende Flüssigkeit.

In der organischen Chemie sind diese Verbindungen und ihre Umsetzungen näher besprochen.

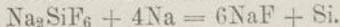
Die Erkennung des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen wird in der organischen Chemie auseinandergesetzt.

Silicium (Kiesel) Si.

Atomgewicht 28.

Das Silicium kommt in freiem Zustande nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäureanhydrid und mit Sauerstoff und Metallen als kieselsaure Salze. Es ist in diesen Verbindungen nächst dem Sauerstoff in grösster Menge auf der Erde vorhanden, bildet den Hauptbestandtheil fast aller Gebirge und unserer Ackererde. Gelöst kommt es als Kieselsäure in sehr geringer Menge in vielen Quell- und Brunnenwässern vor, reichlicher in den heissen Springquellen Islands, den Geysern. Auch im Pflanzen- und Thierorganismus ist es in geringer Menge enthalten.

Das Silicium wird dargestellt, indem man Kieselfluornatrium, Na_2SiF_6 , mit Natrium glüht und dann mit Wasser das gebildete Fluornatrium auflöst:



Kieselfluornatrium.

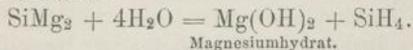
So dargestellt bildet es ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft sich leicht entzündet und (zwar unvollständig) zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Wenn man ein Gemenge von Kieselfluornatrium mit Natrium und Zink glüht, so wird das gebildete Silicium im zugesetzten Zink gelöst und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus. Man hat daher nur nöthig, das Zink, in welchem die Siliciumkrystalle eingebettet liegen, durch Salzsäure oder besser Salpetersäure zu entfernen, um die Krystalle rein zu erhalten. Es bildet alsdann schwarze glänzende Octäeder oder Blättchen, welche spröde sind und eine grosse Härte besitzen. Ihr spec. Gew. ist 2.49. Das krystallisirte Silicium lässt sich an der Luft und sogar in reinem Sauerstoffgase glühen, ohne Veränderung zu erleiden.

Sowohl das amorphe als das krystallisirte Silicium sind in sehr hoher Temperatur schmelzbar, werden von Säuren nicht angegriffen, aber von Kaliumhydrat- oder Natriumhydratlösung unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kieselsaurem Salze aufgelöst. In Chlorgas erhitzt, verbrennen beide Modificationen zu Siliciumchlorid.

Das Silicium verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff, es ist aber eine Wasserstoffverbindung desselben bekannt, der

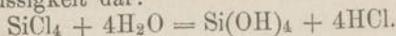
Siliciumwasserstoff, SiH_4 . Er wird (mit Wasserstoff gemengt) durch Zersetzung des Siliciummagnesiums, SiMg_2 , mit Wasser erhalten:



Rein erhält man es durch Zersetzung eines organischen Körpers $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ mittelst Natriums. Es ist ein farbloses Gas, welches, wenn es nicht ganz rein ist (wie das aus SiMg_2), an der Luft unter Explosion von selbst sich entzündet und zu Kieselsäureanhydrid und Wasser verbrennt. Auch in Chlorgas explodirt es. In der Glühhitze zersetzt es sich in seine Bestandtheile, in amorphes Silicium und Wasserstoff.

Siliciumchlorid, SiCl_4 , entsteht, wie oben erwähnt, durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas. Man erhält es aber auch durch sehr starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kieselsäureanhydrid und Kohle im Chlorstrom, also wie das Borchlorid. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende,

und durch Wasser zu Kieselsäure und Salzsäure sich zersetzende Flüssigkeit dar:



Es siedet bei 57°.

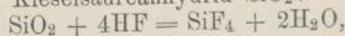
Wie das Siliciumchlorid wird auch das

Siliciumbromid, SiBr_4 , dargestellt, welches eine bei 153° siedende, durch Wasser zersetzbare, farblose Flüssigkeit ist. Aehnlich ist die Darstellung des

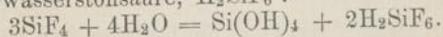
Siliciumjodids, SiJ_4 , welches ein farbloser, fester, in Octaedern krystallisirender, bei 120° schmelzender, durch Wasser zersetzbarer Körper ist.

Ausserdem sind noch bekannt Siliciumchloroform, SiHCl_3 , durch Erhitzen von Silicium in Salzsäuregas dargestellt, Siliciumbromoform, SiHBr_3 , und Siliciumjodoform, SiHJ_3 , welche auf ähnliche Weise erhalten werden. Alle drei sind durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten.

Siliciumfluorid, SiF_4 , entsteht durch Einwirkung von Flusssäure auf Kieselsäureanhydrid SiO_2 :



oder durch Erwärmen eines Gemenges von Flussspath und Kieselsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas, welches mit Wasser sich zersetzt in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 :



Die **Kieselfluorwasserstoffsäure**, H_2SiF_6 , oder $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ ist eine nur in wässriger Lösung bekannte zweibasische Säure, welche mit Metallen Salze bildet. Ihr Kaliumsalz und ihr Bariumsalz sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Kieselsäure, Si(OH)_4 . Diese normale Kieselsäure ist noch nicht rein erhalten worden, weil sie beim Trocknen schon Neigung zu theilweiser Anhydridbildung zeigt, also Wasser verliert. Sie wird erhalten, wenn eine Lösung von kieselurem Natrium mit Salzsäure versetzt wird und stellt alsdann eine voluminöse gallertartige Masse dar, welche nach dem Trocknen ein staubfeines Pulver bildet von nicht constanter Zusammensetzung. (Dieses Pulver ist nämlich ein Gemenge von Kieselsäure und Kieselsäureanhydrid.) In

feuchtem Zustande ist sie in Salzsäure löslich. Wenn man daher eine Lösung von kieselsaurem Natrium (Na_2SiO_3) in überschüssige Salzsäure giesst, so erhält man keine Fällung. Aus einer solchen salzsauren Lösung der Kieselsäure kann man aber eine wässrige Lösung auf folgende Weise herstellen. Man giesst die salzsaure Lösung, welche auch das durch die Reaction entstandene Kochsalz NaCl gelöst enthält, in ein weites, flaches Gefäss, welches oben offen und unten mit Pergamentpapier verschlossen ist. Dieses Gefäss, welches Dialysator heisst, setzt man in ein weiteres mit reinem Wasser gefülltes Gefäss. Der Pergamentpapierboden des Dialysators ist jedoch für Wasser und sehr viele in Wasser gelöste Stoffe durchgänglich, er lässt die Salzsäure und die Kochsalzlösung durchsickern, während die Kieselsäurelösung zurückgehalten wird. Da nun im Dialysator und in dem ihn umgebenden Gefässe zwei verschiedene Flüssigkeiten sich befinden, die nur durch das Pergamentpapier getrennt sind, so wird allmähig die Salzsäure und die Kochsalzlösung in das äussere Gefäss dringen, während an ihre Stelle Wasser in den Dialysator eindringt. Diese Bewegung der Flüssigkeiten wird so lange fort dauern, bis im äusseren und im inneren Gefässe eine gleich concentrirte Salzsäure- und Kochsalzlösung sich befindet. Wenn man alsdann das äussere Gefäss entleert und wieder mit reinem Wasser füllt, so beginnt die Bewegung der Flüssigkeiten wieder u. s. f.

Hat man die Erneuerung des Wassers im äusseren Gefässe acht bis zehnmal wiederholt, so sind im Dialysator nur so wenig Salzsäure und Kochsalz noch enthalten, dass sie vernachlässigt werden können. Dagegen ist keine Spur Kieselsäure aus dem Dialysator getreten, es ist also eine wässrige Lösung der Kieselsäure auf diese Weise erhalten worden. Durch Verdunstenlassen kann man diese Lösung noch concentriren, aber dann gesteht sie nach kurzer Zeit zu einer dicken Gallerte. Durch Dialyse kann man auch manche andere in Wasser sonst unlösliche Stoffe in wässriger Lösung erhalten, wie Eisenoxydhydrat etc.

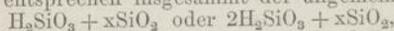
Schon bei der Phosphorsäure haben wir Gelegenheit gehabt, die grosse Zahl von Säuren kennen zu lernen, welche durch theilweise Anhydridbildung, oder wie man auch sagt, durch theilweisen Wasseraustritt entstehen. Bei weitem

mannigfaltiger gestaltet sich dies Verhältniss bei der Kieselsäure. Hier tritt eine fast unübersehbare Reihe von Verbindungen auf, welche alle sich von solchen anhydrischen Kieselsäuren ableiten, ausser der am häufigsten in Salzen (Silicaten) erscheinenden H_2SiO_3 vorzüglich noch $H_2Si_3O_5$, $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_3O_7$, $H_2Si_4O_9$ etc. etc. Als freie Säuren sind sie nicht bekannt, aber die in der Natur vorkommenden Silicate leiten sich meistens von diesen sog. Polykieselsäuren ab¹⁾.

Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in das Anhydrid über.

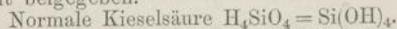
Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , kommt in der Natur sehr verbreitet vor: 1) als Bergkrystall in grossen durchsichtigen, hexagonalen Krystallen, welche, wenn sie gefärbt sind,

¹⁾ Das Vermögen, sich theilweise zu anhydrisiren und dadurch eine grössere Anzahl von Molecülen zu einem einzigen zusammenzuketten, besitzt die Kieselsäure in ganz ausgezeichnetem Grade. Diese Säuren entsprechen insgesamt der allgemeinen Formel



wo x jede ganze Zahl bedeuten kann. Nach der Anzahl der im Molecül enthaltenen Siliciumatome nennt man solche Salze Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasilicate etc.

Es sei hier die Construction einiger solcher Polykieselsäuren zur Uebersicht beigegeben.

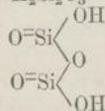


Davon derivirt in erster Linie die in den gewöhnlichen kieselsauren

Salzen auftretende Säure $H_2SiO_3 = H_4SiO_4 - H_2O$ oder $O^=Si \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$.

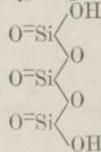
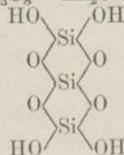
Ferner

I. Dikieselsäure $H_2Si_2O_5 = H_2SiO_3 + SiO_2$:



II. Trikieselsäuren:

1) $H_4Si_3O_8 = 2H_2SiO_3 + SiO_2$: 2) $H_2Si_3O_7 = H_2SiO_3 + 2SiO_2$:



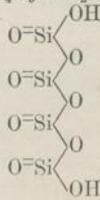
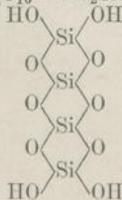
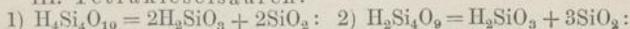
noch andere Benennungen tragen, wie Rauchtopas (braun), Morion (fast schwarz), Citrin (gelb), Amethyst (violett); 2) als Quarz in nicht ausgebildeten Krystallen, daher nicht durchsichtig, in derben körnigen Massen; 3) als Feuerstein in dichten, bald farblosen, bald gefärbten kleineren Massen, die ein fast amorphes Aussehen besitzen; 4) als Chalcedon, Carneol, Chrysopras, welche Gemenge von krystallinischem und amorphem Kieselsäureanhydrid sind; 5) als Achat in abwechselnden krystallinischen und amorphen Schichten; endlich als Opal amorph.

Die in Wasser gelöste Kieselsäure setzt sich zuweilen an den Ausflussöffnungen kieselsäurereicher Quellen ab und bildet den Kieselsinter. In gleicher Weise finden sich mächtige Lager von Infusorienpanzern, die zum bei weitem grössten Theil aus Kieselsäureanhydrid bestehen, Infusorienerde, Kieselguhr genannt. Schliesslich sind die sog. Versteinerungen, welche zum grossen Theil aus reinem Kieselsäureanhydrid bestehen und in getreuester Nachahmung längst untergegangene Formen thierischer und pflanzlicher Gebilde darstellen, am einfachsten so entstanden zu denken, dass bei Organismen, welche unter kieselsäurereichem Wasser nach und nach verwesten, die durch das Verschwinden des organischen Stoffes entstehenden Lücken ebenso allmählig von sich ausscheidender Kieselsäure eingenommen wurden.

Dargestellt wird es durch Glühen der Kieselsäure und stellt dann ein weisses, amorphes Pulver dar.

Das Kieselsäureanhydrid hat in krystallisirtem Zustande das spec. Gew. 2.6, in amorphem dagegen 2.2. (Von fast diesem spec. Gew. (2.3) kommt es auch krystallisirt vor, hat aber dann eine vom Bergkrystall abweichende Form und ist Tridymit genannt worden.) Es ist unlöslich in

III. Tetrakieselsäuren:



etc. etc.

Wasser und Säuren, durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydratlösung wird das künstlich dargestellte Anhydrid langsam gelöst, das in der Natur vorkommende kaum angegriffen. Dagegen löst Flusssäure leicht jede Art von Kieselsäureanhydrid unter Bildung von Siliciumfluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure. Im Knallgasgebläse ist es zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar.

Weit mehr verbreitet auf der Erdoberfläche und fast die gesamte uns bekannte feste Erdrinde bildend sind die Salze der Kieselsäure, die Silicate, unter denen wieder an Wichtigkeit die Doppelsalze von kieselurem Kalium oder Natrium mit kieselurem Aluminium hervorrangen, welche den Feldspath und den Glimmer bilden. Ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer ist der Granit.

Schwefelsilicium, SiS_2 , entsprechend dem Schwefelkohlenstoff, wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Silicium in Schwefeldampf oder durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über ein glühendes Gemenge von Kieselsäureanhydrid und Kohle. Es stellt seidenglänzende Nadeln dar, ist sublimirbar, wird aber durch Wasser rasch in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

In ihren Verbindungen erkennt man die Kieselsäure, die wir hier nur berücksichtigen können, daran, dass die Silicate, wenn sie in Wasser löslich sind, mit Salzsäure versetzt eine gelatinöse Fällung (Kieselsäure) geben, die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne sich nicht in Salzsäure löst. In Wasser unlösliche und durch Salzsäure nicht zersetzbare Silicate werden durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt, und die Kieselsäure an ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure erkannt.

Zinn Sn.

Atomgewicht 118.

Das Zinn kommt nur an wenigen Orten vor, nie gediegen, sondern nur in seiner Sauerstoffverbindung SnO_2 , als Zinnstein, in Sachsen, England (Cornwall), Indien (Malacca), ferner, aber selten, mit Sauerstoff und Schwefel verbunden als Zinnkies.

Es wird im Grossen durch Verhüttung des Zinnsteins dargestellt. Man erhitzt denselben, nachdem man ihn zerkleinert und durch Schlämmen von der Gangart befreit, an der Luft, man röstet ihn, um die beigemengten Kiese

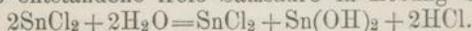
(Schwefelverbindungen des Eisens und Kupfers) in Oxyde überzuführen und reducirt ihn dann durch Schmelzen mit Kohle. Das so dargestellte Zinn enthält einige Metalle beigemengt, von welchen es durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur (Aussaigern) zum grossen Theil getrennt wird. Das Banca- und Malaccazinn ist das reinste des Handels.

Es ist ein weiches, weisses, hämmerbares Metall, krystallinisch. Taucht man Zinn einen Augenblick in Salzsäure, so tritt die krystallinische Structur desselben in blätterartig verästelten weissen Streifen hervor. Man nennt eine solche Behandlung des Zinns anätzen, und das erhaltene Zinn geflammt oder gemortet Zinn, *moirée métallique*. Biegt man eine Stange Zinn, so reiben sich die kleinen Krystalle an einander und verursachen ein eigenthümlich knirschendes Geräusch, das Zinngeschrei. Beim Liegen an der Luft oder im Wasser oxydirt es sich nicht. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen (Stanniol). Sein spec. Gew. ist 7.29, sein Schmelzpunkt 228°. Bei etwa 200° wird es spröde und kann gepulvert werden. In geschmolzenem Zustande oxydirt es sich an der Oberfläche schnell, die entstandene Oxydationsschicht hindert aber als schützende Decke den Zutritt der Luft und die weitere Oxydation. In der Weissgluth destillirt es, und bei Luftzutritt verbrennt es alsdann mit intensivem weissen Licht. Von heisser Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür, von heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Zinnsulfat gelöst, von Salpetersäure wird es nicht gelöst, aber zu Zinnsäure oxydirt.

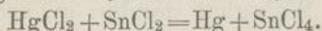
Das Zinn verbindet sich in keiner Weise mehr mit Wasserstoff. In seinen Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen tritt es sowohl als zweiwerthiges wie als vierwerthiges Element auf, kann aber leicht aus dem einen Zustand in den anderen übergehen. In denjenigen Verbindungen, in welchen es zweiwerthig ist, tritt es mit stark basischen Eigenschaften auf, während es in den Verbindungen, in welchen es vierwerthig ist, sowohl wie eine schwache Basis, als wie eine schwache Säure fungirt, also sowohl den vertretbaren Wasserstoff starker Säuren ersetzt, als auch seinen eigenen vertretbaren Wasserstoff durch Metalle vertreten lässt.

Man bezeichnet alle Verbindungen, in denen das Zinn zweierthig auftritt, als Zinnoxidulverbindungen (Stanno-Verbindungen), die anderen als Zinnoxid- oder Zinnsäureverbindungen (Stanni-Verbindungen).

Zinnchlorür, (Stannochlorid) SnCl_2 , *Stannum chloratum*, entsteht beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es krystallisiert aus seiner Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) in farblosen Prismen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 250° schmelzen und in der Rothgluth ohne Zersetzung destilliren. In Wasser und Alkohol leicht löslich wird es durch viel Wasser zersetzt, indem ein Theil sich als basisches Salz ausscheidet, während ein anderer Theil durch die entstandene freie Salzsäure in Lösung bleibt:



Das ausgeschiedene basische Salz wird jedoch durch Salzsäurezusatz wieder zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Es hat ein sehr energisches Bestreben in eine Stanniverbindung überzugehen, zieht den Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in Zinnoxidchlorid, SnOCl_2 , weshalb es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss; ebenso wirkt es sehr kräftig reducirend. So macht es aus Quecksilberverbindungen das Quecksilber frei, z. B.



Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt es sich zu schön krystallisirenden Doppelsalzen. Es wird wegen seiner Verwendung in den Gewerben (in der Färberei als Reduktionsmittel) im Grossen dargestellt und heisst im Handel Zinnsalz. Mit Chlor vereinigt es sich direct zu Zinnchlorid.

Zinnchlorid (Stannichlorid), SnCl_4 , (*Spiritus fumans Libavii*) bildet sich beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Zinn oder Zinnchlorür, ist eine wasserhelle, an der Luft räuchende, bei 150° siedende Flüssigkeit, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit Krystalle von der Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ oder $+5\text{H}_2\text{O}$ bildet. Vermischt man das Zinnchlorid mit einem Drittheil seines Gewichts Wasser, so erstarrt es zu einer weichen krystallinischen Masse, (Zinnbutter, *Butyrum stanni*). In vielem Wasser löst es

sich, wird aber durch Kochen der Lösung zu Zinnsäure zer-
setzt und gefällt: $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{HCl}$.

Es vereinigt sich auch mit den Chloriden der Alkalien
zu Doppelsalzen, von denen wir hier nur das in der Kattun-
druckerei angewandte Zinnchlorid-Ammoniumchlorid, Pink-
salz genannt, $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, erwähnen wollen.

Das Zinnbromür, SnBr_2 , und Zinnbromid, SnBr_4 , sind
wie das Chlorür und Chlorid darstellbar, beide weisse, feste Massen.
Das Zinnjodür, SnJ_2 , und Zinnjodid, SnJ_4 , sind orangerothe
Krystalle. Zinnfluorür, SnF_2 , durch Lösen von Zinn in Fluss-
säure zu erhalten; Zinnfluorid, SnF_4 , in isolirtem Zustande noch
nicht bekannt, bildet Doppelverbindungen mit Metallfluoriden,
welche mit den Kieselfluormetallverbindungen Aehnlichkeit haben
und daher von einer Säure H_2SnF_6 (die aber in freiem Zustande
ebenfalls nicht bekannt ist) abgeleitet werden können.

Zinnoxidulhydrat, (Stannohydrat), $\text{Sn}(\text{OH})_2$, entsteht
durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Kaliumhydrat, ist
ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag, der in Kalium-
hydratlösung löslich ist, beim Kochen der Lösung zu zinn-
saurem Kalium und metallischem Zinn zersetzt wird, beim
allmäligen Verdunsten im Vacuum aber schwarzgrüne Kry-
stalle von Zinnoxidul liefert. Das Zinnhydrat oxydirt sich
leicht an der Luft zu Zinnsäure.

Zinnoxidul, SnO , erhält man als schwarze Krystalle oder
als braunes Pulver beim Kochen des Hydrats mit einer zur
Lösung nicht hinreichenden sehr verdünnten Kaliumhydrat-
lösung. Es verändert sich nicht an der Luft, entzündet sich
aber beim Erhitzen und verbrennt zu Zinnsäureanhydrid.

Zinnsäure, H_2SnO_3 , entsteht beim Fällen einer Lösung
von zinnsaurem Kalium mit Salzsäure oder von Zinnchlorid
mit Ammoniak. Es ist dann ein weisser Niederschlag, der
leicht löslich ist in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure,
ebenso in verdünnten Alkalien. Lässt man Zinnsäure längere
Zeit unter Wasser liegen, so verliert sie ihre Fähigkeit, in
Säuren sich aufzulösen, sie verwandelt sich, ohne ihre Zu-
sammensetzung zu ändern, in eine andere Modification, in
die Metazinnsäure, deren Molecül wahrscheinlich fünf-
mal so gross ist, also $5\text{H}_2\text{SnO}_3$ oder $\text{H}_{10}\text{Sn}_5\text{O}_{15}$. Die-
selbe Metazinnsäure erhält man auch, wenn man Zinn mit
Salpetersäure oxydirt, als ein weisses Pulver. Durch

Glühen verwandeln sich beide Modificationen in das Anhydrid.

Zinnsäureanhydrid, SnO_2 , kommt als Zinnstein in Krystallen des quadratischen Systems, oder in dichten Massen vor. Künstlich dargestellt ist es ein weisses, unschmelzbares Pulver, unlöslich in Säuren, und wird beim Glühen mit Alkalien in zinnsaure Salze (Stannate) verwandelt.

Die Salze des zweiwerthigen Zinns (Oxydulsalze) sind wenig charakteristisch, zu erwähnen ist nur das Sulfat SnSO_4 , welches in kleinen körnigen Krystallen erhalten werden kann.

Von Salzen des vierwerthigen Zinns giebt es einige, in denen das Zinn als Metall fungirt und den Wasserstoff starker Säuren ersetzt, z. B. Stannisulfat, die aber schon beim Waschen mit Wasser zersetzt werden, andere, in denen das Zinn als Säure bildendes Element fungirt, von denen das zinnsaure Natrium, das Natriumstannat, Na_2SnO_3 hervorgehoben zu werden verdient, weil es in der Kattundruckerei unter dem Namen Präparirsalz Verwendung findet und im Grossen dargestellt wird. Es krystallisirt mit drei Mol. Krystallwasser in hexagonalen Formen. Die zinnsauren Salze sind ziemlich beständig.

Dem Zinnoxidul und dem Zinnsäureanhydrid (Zinnoxid), entsprechen zwei Schwefelverbindungen, das Zinnsulfür und das Zinnsulfid.

Zinnsulfür, SnS , (einfach Schwefelzinn), wird durch Zusammenschmelzen beider Elemente oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür erhalten. In ersterem Falle stellt es eine bleigraue krystalinische Masse, in letzterem ein braunschwarzes amorphes Pulver dar. Es ist schmelzbar, durch concentrirte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbar und in Lösungen von Kaliumsulfhydrat oder Ammoniumsulfhydrat unlöslich. Wenn jedoch diese Lösungen Schwefel aufgelöst enthalten, so löst es sich, indem es sich in Zinnsulfid verwandelt und als solches Sulfosalze bildet.

Zinnsulfid, SnS_2 (zweifach Schwefelzinn), wird als gelbes amorphes Pulver durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff in eine Zinnchloridlösung erhalten. Krystallisirt wird es erhalten, wenn man Zinn mit Schwefel und Salmiak erhitzt (letzterer dient nur dazu, die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen). Es bildet dann goldgelbe, glänzende Schuppen, wird zum Bronziren verwendet und heisst Musivgold. In heller Rothgluth spaltet es sich in Sulfür und Schwefel.

Das amorphe Zinnsulfid wird von concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, von concentrirter Salpetersäure zu Zinnsäure oxydirt; das krystallisirte Zinnsulfid wird von beiden Säuren nicht verändert. Beide Formen des Sulfids lösen sich aber in alkalischen Sulfiden und bilden schön krystallisirte Sulfosalze, die den zinnsauren Salzen entsprechen, z. B. K_2SnS_3 Kaliumsulfostannat, Na_2SnS_3 Natriumsulfostannat etc.

In seinen Verbindungen erkennt man das Zinn nach folgenden Methoden:

I. In den Stannoverbindungen. Sie gehen leicht an der Luft durch Oxydation in die Stanniverbindungen über und können dann erst mit Hilfe von Salzsäure in Lösung gebracht werden.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydrat erzeugen in den Lösungen der Stannosalze eine weisse Fällung von Stannohydrat.

Quecksilberchlorid scheidet auf Zusatz von Salzsäure eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür ab, die allmähig durch Entstehung von metallischem Quecksilber grau wird.

Goldchlorid erzeugt einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur, siehe später bei Gold).

Schwefelwasserstoff erzeugt eine braunschwarze Fällung von Zinnsulfür, welches in gelbem Ammoniumsulfid beim Erwärmen löslich ist und alsdann auf Zusatz von Säuren als gelbes Zinnsulfid gefällt wird.

II. In den Stanniverbindungen.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydrat erzeugen eine weisse Fällung von Stannihydrat, welches sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Quecksilberchlorid und Goldchlorid bringen keine Veränderung hervor.

Schwefelwasserstoff erzeugt eine gelbe Fällung von Zinnsulfid, welches selbst in farblosem Ammoniumsulfid mit Leichtigkeit sich löst und auf Zusatz von Säuren wieder herausgefällt wird.

Titan Ti.

(Atomgewicht 50.)

Das Titan ist eins der seltener vorkommenden Elemente. Es findet sich als Titansäureanhydrid (Rutil, Anatas, Brookit) und als titansaure Salze (Titaneisen).

Das Metall ist ein eisengraues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verbrennt.

Titanchlorid, $TiCl_4$, durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titansäureanhydrid und Kohle zu erhalten, ist eine farblose, bei 136° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich gegen Wasser wie Zinnchlorid verhält. Es ist auch ein Titantrichlorid, Ti_2Cl_6 , bekannt.

Titansäure, $Ti(OH)_4$, entsteht auf Zusatz von Ammoniak zu der salzsauren Lösung einer Titansäureverbindung und ist ein weisses Pulver, welches beim Trocknen im Vacuum in H_2TiO_3 übergeht. In der Rothgluth verwandelt sich die Titansäure in ihr Anhydrid, ein weisses unschmelzbares Pulver, das in der Natur in drei Formen krystallisirt vorkommt (Rutil, Anatas, Brookit). In Säuren ist es unlöslich. Im Wasserstoffstrome geglüht wird es zu Titansesquioxid, Ti_2O_3 , reducirt. Die Titansäure ist starken Säuren gegenüber eine schwache Basis, so ist das Titansulfat, $TiO.SO_4$, bekannt, das durch Waschen mit Wasser zersetzt wird. Die titansauren Salze der Alkalien zersetzen sich beim Waschen mit Wasser, sind deshalb nicht genau bekannt, die anderen sind in Wasser unlöslich. In der Natur kommen vor: das titansaure Calcium, $CaTiO_3$ (Perowskit) und titansaures Eisen, $FeTiO_3$ (Titaneisen).

Wird über glühendes Titansäureanhydrid Ammoniak geleitet, so entsteht Stickstofftitan, TiN_2 , als dunkelviolett Pulver. In Hochöfen, in welchen titanhaltiges Eisen verhüttet wird, bilden sich häufig kupferfarbene metallglänzende Würfel, welche die Zusammensetzung Ti_5N_4C besitzen. Sie sind in Säuren unlöslich.

Zirconium Zr.

(Atomgewicht 89.6.)

Sehr selten, fast nur als kieselsaure Verbindung im Zirkon.

Das Metall kann krystallisirt dargestellt werden und bildet breite spröde Blätter, oder amorph, und ist dann ein schwarzes Pulver. Säuren wirken wenig darauf ein.

Zirkonchlorid, $ZrCl_4$, ist wie Titanchlorid zu erhalten und bildet eine weisse, krystallinische, destillirbare Masse. In Wasser unter Zersetzung löslich.

Zirkonfluorid, ZrF_4 , bildet mit Metallfluoriden Verbindungen, welche den Kieselfluormetallen analog zusammengesetzt sind.

Zirkonsäure, $Zr(OH)_4$, besser Zirkonhydrat, weil es viel leichter Säure-Wasserstoff ersetzt, als seinen eigenen Wasserstoff durch Metalle ersetzen lässt, wird aus seiner Lösung in einer Säure durch Ammoniak als voluminöser weisser Niederschlag gefällt und ist unlöslich in Alkalien. Es geht durch Glühen in Zirkonoxyd, ZrO_2 , über, ein weisses, unschmelzbares, in Säuren unlösliches Pulver.

Von Salzen des Zirkonhydrats ist das Sulfat, $Zr(SO_4)_2$, zu erwähnen, welches durch Verdampfen der Lösung des Zirkonhydrats in ziemlich concentrirter Schwefelsäure erhalten wird. Es löst sich in Wasser auf. Eine solche Lösung vermag noch frisch gefälltes Zirkonhydrat aufzulösen und hinterlässt beim Verdunsten ein Salz von der Zusammensetzung $(ZrO)SO_4$, welches in wenig Wasser löslich ist, durch viel Wasser jedoch zu Zirkonhydrat und Schwefelsäure zersetzt wird.

Thorium Th.

Atomgewicht 231.

Das Thorium kommt nur in wenigen und seltenen Mineralien als Silicat vor.

Das Metall ist ein dunkelgraues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verbrennt.

Thorchlorid, $ThCl_4$, wie Titanchlorid zu bereiten, krystallisirt in vierseitigen zerfliesslichen Tafeln.

Thorsäure oder Thorhydrat, $Th(OH)_4$, weisses in Alkalien unlösliches Pulver. Das Thorsäureanhydrid oder Thoroxyd ist ein weisses, unschmelzbares, in Säuren sich langsam lösendes Pulver. Das Thorsulfat, $Th(SO_4)_2$ krystallisirt in Prismen mit 9 Mol. Krystallwasser.

Wir haben bis jetzt die sog. Metalloide kennen gelernt, haben aber namentlich in den letzten Gliedern der Stickstoff- und der Kohlenstoffgruppe Elemente, welche stark metallische Eigenschaften (vorzüglich die Fähigkeit Wasserstoff der Säuren zu ersetzen) besitzen, angetroffen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, lässt sich eine scharfe Trennung zwischen Metallen und Metalloiden nicht herstellen.

In der ersten Gruppe, der Chlorgruppe, ist selbst das äusserste Glied, das Jod, noch ziemlich weit entfernt von den Metallen, es bildet vorzugsweise Säuren, und wenn auch seine Neigung mit Sauerstoff sich zu vereinigen ziemlich gross, mit Wasserstoff dagegen sich zu verbinden, schon ausserordentlich gering ist, so stellt doch die Natur seiner

Verbindungen, ja selbst sein eigenes Aeussere es in die Reihe der eigentlichen Nichtmetalle.

In der zweiten Gruppe, der Sauerstoffgruppe, besitzt das äusserste Glied, das Tellur, schon einige metallische Eigenschaften. Es selbst hat metallischen Glanz, ist ein guter Leiter der Elektrizität und der Wärme, und seine Verbindungen, welche allesammt Säuren sind, haben das Bestreben sich zu zersetzen und das gediegene Tellur zu regeneriren.

In der dritten Gruppe, der des Stickstoffs, sind schon die letzten Glieder mit mehr oder minder stark hervortretenden metallischen Eigenschaften begabt, ja das Wismuth ist vollständig Metall, es besitzt sogar die Eigenschaft, mit Hydroxyl eine Base (Wismuthhydrat) zu erzeugen. (Das Bor gehört überhaupt nicht zu dieser Gruppe.)

In der vierten und letzten Gruppe endlich ist der Uebergang zu den Metallen noch deutlicher. Während Antimon und Wismuth in den Sauerstoffverbindungen, in welchen sie ihre höchste Valenz, die Fünfwerthigkeit, documentiren, Säuren sind, und nur in den sauerstoffärmeren Verbindungen das Antimon schwache, das Wismuth kräftige basische Eigenschaften äussern (die drei Elemente Vanadin, Niob und Tantal sind wegen ihres spärlichen Vorkommens in der Natur noch zu wenig erforscht), sind die letzten Glieder der vierten Gruppe (vom Zinn ab in zunehmendem Maasse) in ihren sauerstoffärmeren Verbindungen kräftige Basen, in ihren sauerstoffreicheren so schwache Säuren, dass sie starken Säuren gegenüber, z. B. der Schwefelsäure, wie Basen sich verhalten.
