

= $\text{PbCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Stark erhitzt, zerfällt das Bleidioxyd ebenso wie die Mennige, in Bleioxyd und Sauerstoff. Bleidioxyd ist das Anhydrid der **Bleisäure**, PbO_3H_2 , welche bei der Elektrolyse von Bleisalzen am positiven Pol als blauschwarze, glänzende Substanz sich absetzt.¹⁾

Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen geben alle Bleiverbindungen ein dehnbares Metallkorn, neben einem gelben Beschlag von Oxyd.

Zink fällt das Blei aus seinen Lösungen in glänzenden Krystallblättern (Bleibaum).

Alle Bleiverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spectrum derselben zeigt charakteristische Linien im Grün; die letzteren drei Reactionen können ebenfalls zum *Nachweis des Bleis* benützt werden.

Die V. Gruppe umfasst die Elemente:

2. Stickstoff,
3. Phosphor,
4. Vanadin,
5. Arsen,
6. Niob,

der Analyse als Oxydationsmittel benützt. — Nach Fr edrich bildet das **Bleitetrachlorid**, PbCl_4 , durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Ammoniumsalz, $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$, dargestellt, eine klare, gelbe, das Licht stark brechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

¹⁾ Ferner geht Bleidioxyd beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge in Lösung und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von **bleisaurem Kalium**, $\text{PbO}_3\text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *Kaliumplumbat* ab. Die Lösung dieses Salzes gibt mit Kaliumplumbit, $\text{Pb}(\text{OK})_2$, einen gelben Niederschlag, $\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der bei gelindem Erwärmen in die rothe Mennige, Pb_3O_4 , sich verwandelt, welches Verhalten die angegebene Constitu-

tion der Mennige, PbO_4Pb_2 , durchaus bestätigt. — Alle diese Verbindungen beweisen zur Genüge die Vierwerthigkeit des Bleis;

eine weitere Stütze für dieselbe ist das *Bleitetraäthyl*, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, cf. »Organische Chemie«.

7. Antimon,
8. Didym,¹⁾
10. Tantal,
11. Wismuth.²⁾

In der V. Gruppe kommt der metalloïde Habitus noch weiter zum Durchbruch: Es werden nicht allein vier der Elemente, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, den Metalloïden zugezählt, sondern es besitzen auch die für diese Gruppe besonders charakteristischen Pent-

^Voxyde, R_2O_5 , ausnahmslos die Eigenschaften von Säure-Anhydriden. Naturgemäss nimmt der saure Charakter der Pentoxyde mit Zunahme des Atom-Gewichtes ab, cf. pag. 31, Anm. 3, so dass das Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5 , in Folge der fast vollkommenen metallischen Natur des Wismuths mehr das Verhalten eines »Superoxydes« aufweist.³⁾ Damit übereinstimmend, ist das Wismuth nicht im Stande, mit Wasserstoff sich zu

^{III}

einem Hydrür der Form, RH_3 , zu vereinigen. Die anderen Elemente der unpaaren Reihen liefern jedoch, wie das typische Element, der Stickstoff, als metalloïde Substanzen, die flüchtigen Wasserstoffverbindungen, NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; cf. pag. 31. Ferner vermögen die Schwermetalle Vanadin⁴⁾,

¹⁾ Das *Didym* wurde von Mendelejeff wegen des durch Brauner aufgefundenen Pentoxydes, Di_2O_5 , in die V. Gruppe des Systems, jedoch nur bedingungsweise, eingereiht. Die Stellung des Didyms ist übrigens schon deshalb problematisch, weil es wohl kaum als elementarer Körper betrachtet werden darf; cf. pag. 169, Anm. 1.

²⁾ Vgl. pag. 37 Anm. 1.

³⁾ Cf. pag. 60 Anm. 1. — Das Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5 , gehört, wie das Bleidioxyd, PbO_2 , zur Klasse der »Schwermetall-superoxydes«; beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es Chlor: $Bi_2O_5 + 10 HCl = 2 BiCl_3 + 2 Cl_2 + 5 H_2O$.

⁴⁾ *Vanadin*, Vd = 51.1, findet sich hauptsächlich als vanadinsaures Blei und in einigen Eisenerzen. Es ist ein hellgraues metallglänzendes Pulver vom spec. Gew. 5.5, das beim Erhitzen zu dem Pentoxyd, Vd_2O_5 , eine braune Masse, verbrennt. Letzteres löst sich in Alkalien und liefert Salze einer Orthovanadinsäure, VdO_4H_3 ,

Niob¹⁾, Tantal²⁾, entsprechend ihrer Stellung in den paaren Reihen, cf. pag. 30. keine flüchtigen Hydrüre zu bilden. Das typische Element der Gruppe, der Stickstoff, zeigt in seinen Eigenschaften grosse Analogie mit jenen der Elemente der »Phosphor-Reihe«; cf. pag. 27.

Stickstoff.

N = 14.0.

Der Stickstoff, Nitrogenium³⁾, findet sich in freiem Zustande als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, welche dem Volumen nach aus ungefähr $\frac{4}{5}$ Stickstoff und $\frac{1}{5}$ Sauerstoff besteht. In Verbindungen ist er ein wichtiger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers (Blut, Eiweiss etc.), ferner kommt er gebunden vor als Ammoniak und als Nitrate (Chilisalpeter).

Die einfachste Weise, Stickstoff darzustellen, ist, der atmosphärischen Luft den Sauerstoff zu entziehen, was auf verschiedene Art geschehen kann. Man verbrennt z. B. in einem durch Wasser vermittelst einer Glasglocke abgesperrten Luftvolumen Phosphor; letzterer verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff zu Phosphor-

Pyrovanadinsäure, $Vd_2O_7H_4$, resp. Metavanadinsäure, VdO_3H (Analogie mit Phosphor). Glühen im Wasserstoffstrom reducirt das Pentoxyd zu dem schwarzen, metallisch glänzenden Trioxyd, Vd_2O_3 . Ausserdem vermag das Vanadin noch die Oxyde, Vd_2O , VdO , Vd_2O_4 zu bilden (Analogie mit Stickstoff). Ein Vanadinpentachlorid ist nicht bekannt, wohl aber das Oxychlorid, $VdOCl_2$; ferner kennt man noch die Chloride, $VdCl_4$, $VdCl_3$, $VdCl_2$.

¹⁾ Niob, Nb = 94.0, findet sich als Niobpentoxyd, Nb_2O_5 , häufig zusammen mit Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , in den seltenen Mineralien Euxenit, Fergusonit, Yttrotantalit etc. Das flüchtige Pentachlorid, $NbCl_5$, ist durch Wasser zersetzbar. Das Nioboxyfluorid, $NbOFl_3$, gibt mit Alkalifluoriden eine ganze Reihe von Doppelsalzen.

²⁾ Tantal, Ta = 182.3, ist dem Niob sehr ähnlich und liefert den Verbindungen des letzteren analoge Körper.

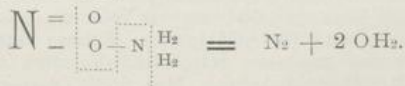
³⁾ Lavoisier nannte dieses Gas »Azote« (*a privativum*; $\zeta\omicron\tau\iota\nu\omicron\varsigma$, das Leben erhaltend), daher auch das in Frankreich übliche Zeichen »Az« für Stickstoff; letztere Bezeichnung ist eine Verdeutschung von Azote. Chaptal schlug den Namen »Nitrogène« vor, da Stickstoff im Salpeter enthalten sei (*nitrum*, Salpeter; $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\omicron$, erzeugen).

pentoxyd, welches im Wasser sich auflöst: $P_2 + O_5 = P_2O_5$, und, $P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3$, so dass in der Glasglocke Stickstoff zurückbleibt. Oder man leitet Luft, die mit Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure gewaschen wurde, über eine lange Schicht glühender Kupferdrehspähne, welche sich in einer Glasröhre befinden und zur Aufnahme des Sauerstoffs dienen: $Cu + O = CuO$. Ausserdem entsteht Stickstoff bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak: $NH_3 + 3Cl = N + 3HCl$; $3HCl + 3NH_3 = 3NH_4Cl$, sowie beim Erhitzen von salpetrigsaurem Ammonium, *Ammoniumnitrit*, NO_2NH_4 , welches dadurch in Stickstoff und Wasser gespalten wird: $NO_2NH_4 = N_2 + 2H_2O$.¹⁾

Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas; spec. Gew. 0.97; kritische Temperatur 146° ; kritischer Druck 35 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. Stickstoff ist sehr indifferent; er unterhält weder die Athmung, noch die Verbrennung, ist selbst nicht brennbar und vereinigt sich direct nur mit wenigen Elementen, wie Bor, Magnesium, Silicium, Titan; indirect liefert er aber eine grosse Anzahl wohl charakterisirter Verbindungen. In Wasser ist Stickstoff nur wenig löslich; Alkohol löst ihn etwas besser. Der Stickstoff wird gewöhnlich daran *erkannt*, dass das zu untersuchende Gas keines der Kriterien der anderen Gase (Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff etc.) aufweist.

In der **atmosphärischen Luft**, welche ein Gemenge ist von 23 Gewichtstheilen (20.9 Volumproc.) Sauerstoff und 77 Gewichtstheilen (79.1 Volumproc.) Stickstoff²⁾,

¹⁾ Structurchemisch:



Nach Böttger lässt sich Stickstoff bequem darstellen durch Kochen einer Lösung von 1 Theil Kaliumdichromat, 1 Theil Ammoniumnitrat und 1 Theil Natriumnitrit in 3 Theilen Wasser.

²⁾ Die Gewichts-Zusammensetzung der Luft ermittelten Boussingault und Dumas, indem sie ein bestimmtes von Feuchtigkeit, Kohlendioxyd und Ammoniak befreites Volumen Luft über eine gewogene Menge glühendes Kupfer leiteten, welches den Sauerstoff

spielt der Stickstoff hauptsächlich die Rolle eines Verdünnungsmittels; seine Anwesenheit in der Luft mässigt die oxydirenden Eigenschaften des reinen Sauerstoffs. Bei 0° und 760 mm Druck wiegt ein Liter Luft 1.293 Gramm; die Luft ist demnach 773mal leichter als Wasser und 14.45mal schwerer als Wasserstoff; cf. pag. 14. Obwohl nun die Luft thatsächlich ein Gemenge und nicht etwa eine chemische Verbindung von Sauerstoff mit Stickstoff vorstellt, zeigt in Folge der Diffusion, cf. pag. 44, Anm. 3, *das Verhältniss der beiden Gase in der Atmosphäre nur ganz geringe Schwankungen*. Wegen dieser ausserordentlichen und für ein Gemenge sonst sehr auffallenden Constanz der Zusammensetzung glaubte man früher, die Luft für eine chemische Verbindung ansehen zu dürfen. Die Unrichtigkeit einer solchen Annahme lässt sich jedoch leicht nachweisen: I. Die Gase verbinden sich stets in einfachen Volumverhältnissen, was bei den in der Luft vorhandenen Raumtheilen Stickstoff und Sauerstoff nicht der Fall ist. II. Bei der Bildung von Verbindungen findet die chemische Vereinigung immer im Verhältniss der respectiven Atom-Gewichte statt; dies trifft in Bezug auf den Stickstoff und Sauerstoff der Luft durchaus nicht zu. III. Ferner kann durch Mischung von Stickstoff (79.1 Vol.) mit Sauerstoff (20.9 Vol.) ein Gasgemisch

aufnahm, während der Stickstoff in einen luftleeren Ballon einströmte. Die Gewichtszunahme des Kupfers ergibt die Sauerstoffmenge, jene des Ballons die Stickstoffmenge. Beide Forscher fanden so, dass die Luft aus 23.005 Proc. Sauerstoff und 76.995 Proc. Stickstoff dem Gewichte nach besteht. — Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Luft benützte Bunsen folgende von ihm ausgearbeitete gasometrische Methode: In ein sehr genau kalibriertes Eudiometer bringt man eine gewisse Menge Luft, liest deren Volum ab, setzt dann eine genügende Menge Wasserstoff hinzu und liest nun das Volumen des Gasgemisches ab. Man lässt alsdann einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen und misst das entstandene Volumen nach der Explosion und nach völligem Erkalten. Man findet, dass eine Volumenverkleinerung eingetreten ist, da der vorhandene Sauerstoff mit dem doppelten Volumen Wasserstoff sich zu flüssigem Wasser vereinigt hat; der dritte Theil der Volumverminderung gibt demnach das Volumen des Sauerstoffs. 28 Analysen lieferten Bunsen als Durchschnittszahl 20.924 Volumproc. Sauerstoff. Regnault, welcher eine etwas verschiedene eudiometrische Methode bei seinen Bestimmungen anwandte, erhielt ganz naheliegende Werthe.

erhalten werden, das alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft besitzt, ohne dass bei der Mischung irgend eine Aenderung der Temperatur oder des Volumens bemerkbar wäre. IV. Es entspricht die Zusammensetzung der in Wasser gelösten Luft durchaus dem für Gasgemische giltigen Gesetze der Absorption¹⁾, da die Lösung der Luft in Wasser nach Bunsen nur 65.1 Volumproc. Stickstoff, dafür aber 34.9 Volumproc. Sauerstoff enthält. Ausser Stickstoff und Sauerstoff sind in der Luft in geringen Mengen stets vorhanden Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak.²⁾ Die Menge des

¹⁾ Indem ein Gas in Wasser, welches von einem anderen Gase gesättigt ist, sich entsprechend seiner Löslichkeit auflöst, gerade als ob das erstere Gas gar nicht vorhanden wäre, so enthält die Lösung von Luft in Wasser auch mehr Sauerstoff als die Luft selbst, weil der Sauerstoff in Wasser sich leichter löst, wie der Stickstoff. — Diese Thatsache ist von Wichtigkeit in Bezug auf die im Wasser lebenden Thiere.

²⁾ Den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ermittelt man gewöhnlich durch »Hygrometer« oder direct durch Wägung, indem man ein gemessenes Luftvolumen durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr streichen lässt; die Gewichtszunahme des letzteren zeigt den Wassergehalt des Luftvolumens an. — Der Kohlendioxyd-Gehalt der Luft lässt sich gleichfalls durch directe Wägung bestimmen. Schaltet man nämlich beim vorigen Versuch hinter dem Chlorcalciumrohr eine gewogene Röhre mit Aetzkali ein, welches das Kohlendioxyd absorbirt, so ergibt die Zunahme des Gewichtes der Aetzkaliröhre den Gehalt des Luftvolumens an Kohlendioxyd. Nach Pettenkofer kann man das Kohlendioxyd der Luft folgendermassen titrimetrisch bestimmen: Man bringt die zu untersuchende Luft entweder durch Saugen oder mit einem Blasebalg in einen mehrere Liter haltenden Glaskolben, gibt hierauf eine abgemessene Lösung von Baryumhydroxyd, deren Gehalt bekannt ist, in den Kolben, verschliesst ihn mit einer Kautschukkappe und schüttelt längere Zeit gut um. Nach einigem Stehen nimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Theil der Flüssigkeit heraus und bestimmt den noch vorhandenen Baryt mit einer titrirten Oxalsäurelösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator; cf. pag. 73, Anm. 2; die Baryt- und Oxalsäurelösung stellt man derart ein, dass von beiden 1 cem 1 mg Kohlendioxyd entspricht. — Der Ammoniak-Gehalt der Luft ist nicht allein sehr gering, sondern auch sehr wechselnd; er wird nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Das Ammoniak ist übrigens ein sehr wichtiger Bestandtheil der Atmosphäre, da dasselbe vorzugsweise die Quelle des in den Pflanzen enthaltenen Stickstoffs bildet. Aber es sind auch alle Pflanzen, in geringerem oder grösserem Masse, befähigt, den Stickstoff der Luft direct zu assimiliren!

Wasserdampfes in der Luft hängt hauptsächlich ab von der Temperatur; sie entspricht daher der Dampftension des Wassers, cf. pag. 57, Anm. 1, beträgt aber gewöhnlich nur 50 bis 70 Procent der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd beträgt durchschnittlich 0.04 Proc.; cf. pag. 197. In der Luft von geschlossenen Räumen, in welchen sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, oder in denen viele Gasflammen brennen etc., kann sich das Kohlendioxyd derart anreichern, dass es, wenn nicht genügend für Ventilation gesorgt ist, schädliche Wirkungen ausübt. Sehr gering ist der Ammoniak-Gehalt der Luft; in grossen Städten beläuft sich derselbe auf 0.04 bis 0.1 Gewichtstheile Ammoniak in 1000 Gewichtstheilen Luft. Dann enthält die Luft gewöhnlich noch, wenn auch in äusserst geringer Menge, Salze, wie Chlornatrium, Ammoniumnitrit, etc., ferner Ozon, Wasserstoff-superoxyd und schliesslich Staub¹⁾, in welchem immer die mikroskopischen Keime niederer Organismen vorkommen; letztere sind, wie Pasteur u. A. nachwies, die Erreger der Gährung, Fäulniss und häufig auch gewisser Krankheiten.

Charakteristisch für die metalloïde Natur des Stickstoffs und dessen Stellung in der V. Gruppe des Systems ist dessen *Hydriir*, NH_3 , das **Ammoniak**. Wie erwähnt, kommen sehr geringe Mengen dieses Gases in der Luft vor, und zwar gebunden an Säuren; Salze des Ammoniaks finden sich daher auch in den natürlichen Wässern und im Erdboden. Bei der Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft, sowie beim Lösen von Metallen (Zink, Zinn) in kalter verdünnter Salpetersäure entsteht *Ammoniumnitrat*, NO_3NH_4 ²⁾; *Ammoniumnitrit*,

¹⁾ Wird Luft durch Baumwolle filtrirt, so hält letztere die organischen Stäubchen zurück. Derartig filtrirte Luft vermag den Prozess der Gährung oder Fäulniss nicht mehr einzuleiten und Tyndall nennt dieselbe, da ein durchfallender Lichtstrahl keine »Sonnenstäubchen« erkennen lässt, »optisch rein«.

²⁾ **Salpetersaures Ammonium**, *Ammoniumnitrat*, NO_3NH_4 , wird dargestellt durch Sättigung von Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure, wobei sich NH_3 und NO_3H unter Bildung des Salzes, NO_3NH_4 , addiren; cf. pag. 237. Beim Abdampfen resultirt es in farblosen, leicht

NO_2NH_4^1), bildet sich beim Verdunsten von Wasser an der Luft, bei jeder Art von Verbrennung, bei der Elektrolyse von Wasser; *Ammoniumcarbonate* (siehe weiter unten) treten in reichlicher Menge auf bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, weshalb Ammoncarbonate stets in der Ackererde sich vorfinden. Ferner ist die trockene Destillation solcher organischer Substanzen²) eine ergiebige Quelle für Ammoniak. Da nun die Steinkohle gegen 1.5 Proc. Stickstoff enthält, so geht derselbe bei der Leuchtgasfabrication grösstentheils in Ammoniak über. Durch das Waschen des Leuchtgases mit Wasser wird alles Ammoniak zurückgehalten — »Gaswasser«; letzteres neutralisirt man mit Salzsäure, verdampft zur Trockene, sublimirt den aus Salmiak, CINH_4^3), bestehenden Rückstand, um ihn zu reinigen, und erhitzt das sublimirte Salz mit Aetzkalk: $2 \text{CINH}_4 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCl}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Das gasförmig entweichende Ammoniak leitet man in Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist;³) *auf diese Weise gewinnt man gegenwärtig fast ausschliesslich die Ammoniumsalze und das freie Ammoniak aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken.* Zum Studium seiner Eigenschaften trocknet man das Gas mit Aetzkalk⁴) und fängt es über Quecksilber auf. Das Ammoniak ist also ein

löslichen, mit Kaliumnitrat isomorphen Krystallen. Es schmilzt bei 159° und zersetzt sich gegen 186° in Stickstoffoxydul und Wasser; siehe pag. 249.

¹) **Salpetrigsaures Ammonium, Ammoniumnitrit**, NO_2NH_4 , erhält man durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit salpetriger Säure, ganz rein durch Umsetzung von Silbernitrit, NO_2Ag , mit Chlorammonium, CINH_4 . Es bildet eine farblose krystalline, wenig beständige Masse, die beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser zerfällt; cf. pag. 231.

²) Bis zum vorigen Jahrhundert wurde das technisch wichtigste Ammoniumsalz, der Salmiak, CINH_4 , in der Oase des Jupiter Ammon (Aegypten) durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen. Daher stammt auch die Benennung Salmiak, zusammengezogen aus *sal ammoniacum*.

³) Bei 0° und 760mm Druck absorbtirt 1 Vol. Wasser 1050 Vol. Ammoniak.

⁴) Mit Chlorcalcium kann Ammoniak nicht getrocknet werden, cf. pag. 129, Anm. 1.

farbloses Gas; es lässt sich leicht an seinem stechenden Geruch *erkennen*; spec. Gew. 0.589 (Luft = 1), resp. 8.5 (H = 1). Bei 10° wird es durch einen Druck von 6.5 Atmosphären, oder aber bei gewöhnlicher Temperatur durch Abkühlen auf -40° zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit (spec. Gew. 0.623 bei 0°) verdichtet, die bei -80° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.¹⁾ Ammoniak vermag die Verbrennung nicht zu unterhalten und brennt in Luft nur mit Unterstützung einer Flamme fahlgelb. Dagegen verbrennt es in Sauerstoff — $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ — und umgekehrt, der Sauerstoff auch in Ammoniakgas; cf. pag. 192, Anm. 1. Glühhitze und kräftige elektrische Entladungen zerlegen Ammoniak (2 Vol.) in Stickstoff (1 Vol.) und Wasserstoff (3 Vol.); daraus folgt für Ammoniak die Formel NH_3 . Das gasförmige Ammoniak ertheilt seiner wässerigen Lösung alle seine Eigenschaften, wie z. B. Geruch, alkalische Reaction u. s. w. Diese wässrige Lösung heisst Aetzammoniak oder kurzweg Ammoniak und wird im gewöhnlichen Leben »Salmiakgeist« genannt; sie enthält, bei 4° mit dem Gase gesättigt, ca. 30 Proc. NH_3 ; spec. Gew. 0.897. Der officinelle Liquor Ammonii caustici,²⁾ mit 10 Proc. NH_3 , hat das spec. Gew. 0.96. Den Ammoniak-Gehalt *bestimmt* man entweder mit dem Aräometer oder genau durch Titiren mit Normal-Säure; cf. pag. 73, Anm. 2.

Die Ammoniakflüssigkeit reagirt stark alkalisch.³⁾ Dieselbe kann aufgefasst werden als Lösung von *Ammoniumhydroxid*, $\text{NH}_4\text{-OH}$, das in seiner Zu-

¹⁾ Flüssiges Ammoniak absorbiert beim Verdunsten sehr viel Wärme, weshalb es Carré zur Erzeugung von Kälte und Eis benützt. Die Eismaschinen von Carré werden aber in neuerer Zeit mehr und mehr verdrängt durch die Methode von Windhausen, welche die Expansion comprimierter Luft zum gleichen Zwecke nutzbar macht.

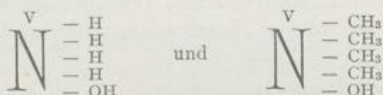
²⁾ Eine Mischung von Ammoniak, Alkohol und Anisöl ist officinell unter dem Namen Liquor Ammonii anisatus.

³⁾ Indem beim Kochen der Ammoniakflüssigkeit alles Ammoniak wieder gasförmig entweicht, nannte man früher das Ammoniak sehr treffend *Alcali volatile* (flüchtiges Alkali), im Gegensatz zu dem nicht flüchtigen Aetzkali und Aetznatron, dem *Alcali fixum*.

sammensetzung dem $K-OH$ entspräche.¹⁾ Die Gruppe „ NH_4 “ findet sich nun wieder in den Salzen des Ammoniaks, welche bemerkenswerther Weise durch Addition der Säuren zu Ammoniak entstehen: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$; $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$, u. s. f. Die einwerthige Gruppe „ NH_4 “ spielt demnach die Rolle eines einwerthigen Alkalimetalls; man hat derselben den Namen „Ammonium“ beigelegt und bezeichnet die Salze des Ammoniaks als „Ammoniumsalze“. Der metallische Charakter der Gruppe „ NH_4 “ wird übrigens bestätigt durch die Existenzfähigkeit eines Ammoniumamalgams,²⁾ und weiterhin durch die Thatsache, dass die Ammoniumsalze den Kaliumsalzen sehr ähnlich und vielfach isomorph sind.

Durch Neutralisiren von Ammoniak mit Salzsäure³⁾ erhält man den **Salmiak**, Chlorammonium,

¹⁾ Für diese Auffassung spricht vor Allem die Existenz der sog. Ammoniumbasen, wie $N(CH_3)_4OH$ (siehe Organische Chemie), denn es sind analog constituirt das

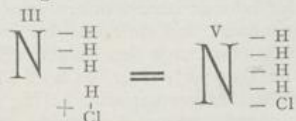


Ammoniumhydroxyd.

Tetramethylammoniumhydroxyd.

²⁾ Das Ammoniumamalgam entsteht, ganz analog dem Kalium- und Natriumamalgam, am negativen Pol bei der Elektrolyse von Salmiak in Gegenwart von Quecksilber. Man erhält es auch durch Uebergiessen von Natriumamalgam mit einer concentrirten Salmiaklösung: $NaHg_x + ClNH_4 = NaCl + (NH_4)Hg_x$. Es bildet eine äusserst voluminöse Masse von metallischem Aussehen und zersetzt sich leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

³⁾ Es addirt sich hierbei die Salzsäure an das Ammoniak, wodurch zugleich der 3werthige Stickstoff des Ammoniaks übergeht in den 5werthigen Stickstoff des Ammoniums:



Die Umwandlung von Ammoniak oder eines Ammoniakderivates in eine Ammoniumverbindung documentirt sich also stets durch den Uebergang des Stickstoff aus seiner 3werthigen Form in die 5werthige.

ClNH_4 , *Ammoniumchlorid* [Ammonium chloratum]; cf. pag. 235. Salmiak wird auch dargestellt durch Erhitzen von Kochsalz mit Ammoniumsulfat¹⁾: $2 \text{ClNa} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2 \text{ClNH}_4$. Salmiak sublimiert, ohne vorher zu schmelzen und anscheinend ohne Zersetzung,²⁾ in Form harter faseriger Massen. Aus seiner wässrigen Lösung krystallisiert er in farblosen Würfeln oder Octaëdern von scharf salzigem Geschmack. Das officinelle Ammonium chloratum ferratum ist ein Gemisch von 92.5 Proc. ClNH_4 mit 7.5 Proc. FeCl_3 ³⁾.

Die Sublimation von Ammoniumsulfat mit Bromkalium ergibt das **Bromammonium**, *Ammoniumbromid*, BrNH_4 , [Ammonium bromatum], weisse, in Wasser leicht lösliche Würfel.⁴⁾

Beim Erhitzen von Salmiak oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat sublimiert eine weisse, durchscheinende, harte, stark nach Ammoniak riechende Masse, **anderthalbfach kohlen-saures Ammonium**, $(\text{CO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das Ammoniumcarbonat des Handels [Ammonium carbonicum]. Dieses Salz kann als Verbindung von *primärem Ammoniumcarbonat*, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$,⁵⁾

¹⁾ **Schwefelsaures Ammonium**, *Ammoniumsulfat*, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ wird durch Sättigen des »Gaswassers« mit Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert in farblosen, rhombischen Prismen, welche bei 140° schmelzen und bei höherer Temperatur in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und sublimirendes *Ammoniumsulfid*, $\text{SO}_2(\text{NH}_4)_2$, zerfallen. Es wird in bedeutenden Mengen zur Fabrikation künstlicher Dünger gebraucht.

²⁾ Bei der Sublimation spaltet sich jedoch der Salmiak in Salzsäure und Ammoniak, welche durch Abkühlung sich wieder zu dem ursprünglichen Salz vereinigen. Die Dissociation des Salmiaks ist bei 350° vollständig; alsdann beträgt die Dampfdichte 13.3 ($\text{H} = 1$), was der Dampfdichte eines Gemenges gleicher Moleküle NH_3 (8.5) und HCl (18.2) entspricht; cf. pag. 54 Anm. 3. Eine ähnliche Zersetzung erleidet der Salmiak beim Kochen seiner wässrigen Lösung; es entweicht etwas Ammoniak und die Flüssigkeit enthält freie Salzsäure.

³⁾ Dieses Gemisch führt auch den Namen »Eisensalmiak« und enthält das granatrothe Doppelsalz, $\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{ClNH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ **Jodammonium**, *Ammoniumjodid*, JNH_4 , entsteht durch Neutralisieren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder durch Umsetzung von Jodkalium mit Ammoniumsulfat; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

⁵⁾ Das *normale* oder *secundäre Ammoniumcarbonat*, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, scheidet sich als weisses krystallines Pulver aus, wenn man durch die

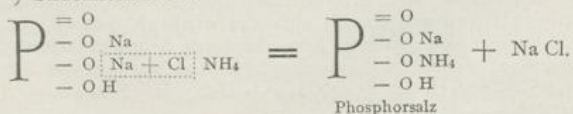
mit *carbaminsaurem Ammonium*, $\text{NH}_2\text{-CO-ONH}_4$,¹⁾ betrachtet werden. Es bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. des Harns, und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Klauen, Horn etc. dargestellt; das so erhaltene Präparat führte den Namen »Hirschhornsalz«, *Sal Cornu Cervi volatile*, *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*, und war durch »brenzliches Thieröl« verunreinigt. Es verliert an der Luft Ammoniak und Kohlendioxyd, wodurch es in ein weisses Pulver von *primärem Ammoniumcarbonat* zerfällt.

Durch Umsetzung von Salmiak mit phosphorsaurem Natrium²⁾ resultirt das **Phosphorsalz**, phosphorsaures Ammonium-Natrium, *secundäres Ammonium-Natrium-Phosphat*, $\text{PO}_4\text{Na(NH}_4\text{)H} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, *Sal mikrokosmicum*.³⁾ Es findet sich im Guano und im faulenden Harn, daher seine Benennung »Sal Urinae fixum«, gegenüber dem »Sal Urinae volatile« (Ammoncarbonat). Seine grossen, farblosen, monoklinen Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und

concentrirte Lösung des anderhalbfach kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas hindurchleitet. An der Luft verliert es Ammoniak und geht dadurch über in das saure oder *primäre Ammoniumcarbonat*, $\text{CO}_2(\text{NH}_4)\text{H}$, das sich bei 58° zersetzt in CO_2 , NH_3 und H_2O .

¹⁾ Siehe Organische Chemie. — Da aber das carbaminsaure Ammonium mit Wasser sich umsetzt in secundäres Ammoncarbonat: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{ONH}_4$, so enthält die wässrige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats *primäres und secundäres Salz!* Im Gange der qualitativen Analyse setzt man daher bei Fällungen mit Ammoncarbonat stets Ammoniak zu, um von vornherein das primäre Salz in secundäres überzuführen: $\text{CO}_2(\text{NH}_4)\text{H} + \text{NH}_3 = \text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$, und kocht zugleich die Flüssigkeit, damit eventuell noch vorhandene primäre Carbonate sicher zerstört werden. Es ist dies speciell für die Fällungen von alkalischen Erden von Wichtigkeit, weil deren primäre Carbonate in Wasser löslich sind!

²⁾ Structurchemisch:



³⁾ Dieser Name bezieht sich auf die Darstellung des Phosphorsalzes aus dem Harn des Menschen (Mikrokosmos im Makrokosmos).

Ammoniak zu einem durchsichtigen Glas von *Natriummetaphosphat*, PO_3Na : »Phosphorsalzperle«; da dieses ähnlich, wie das schmelzende Boraxglas, manche Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst, so wird es zu Löthrohrproben benützt.¹⁾

Sättigt man wässriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, dann bildet sich **Ammoniumsulfhydrat**, NH_4SH , *Ammoniumhydrosulfid*: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{-SH}$, als farblose Lösung. Fügt man zu derselben das gleiche Volumen Ammoniak hinzu, so entsteht das farblose, einfach-**Schwefelammonium**, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, *Ammoniumsulfid*: $\text{NH}_4\text{-SH} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{-S-NH}_4$ ²⁾. Beide Lösungen werden an der Luft sehr rasch durch Oxydation gelb in Folge der Bildung von *Ammoniumpolysulfiden*. Das gelbe **Schwefelammonium**, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, *Liquor Ammonii sulfurati*, welches aber noch Schwefel ausserdem gelöst enthalten kann, findet in der qualitativen Analyse als »Gruppenreagens« Verwendung.³⁾

¹⁾ Siehe auch unter Phosphor. — Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak scheidet sich das *tertiäre Ammoniumphosphat*, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, krystallin ab. Durch Trocknen verliert dasselbe Ammoniak, wobei sich das *secundäre Salz*, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$, bildet, welches letztere beim Kochen seiner Lösung in das *primäre Salz*, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{H}_2$, übergeht. Geschmolzen, hinterlassen die drei Ammoniumphosphate Metaphosphorsäure, PO_3H ; siehe diese.

²⁾ Leitet man in eine alkoholische Lösung von Ammoniak Schwefelwasserstoff, so scheidet sich das Ammoniumsulfhydrat, $\text{NH}_4\text{-SH}$, krystallin ab. Ferner erhält man das einfach Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, als krystalline Masse durch Vereinigung von 1 Vol. Schwefelwasserstoff und 2 Vol. Ammoniakgas bei -18° . Beide Körper dissociiren bei 45° vollständig. In wässriger Lösung lassen sich dieselben *unterscheiden* mittelst Zinksulfat: I. $2\text{NH}_4\text{-SH} + \text{SO}_4\text{Zn} = \text{ZnS} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{S}$; aus der Lösung des Sulfhydrates entweicht also auf Zusatz von Zinksulfat Schwefelwasserstoff. II. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{SO}_4\text{Zn} = \text{ZnS} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; in der Lösung des einfach Schwefelammoniums entsteht demnach mit Zinksulfat nur der weisse Niederschlag von Schwefelzink ohne Gasentwicklung. Von den Polysulfiden *unterscheidet* sich das einfach Schwefelammonium dadurch, dass letzteres beim Ansäuern Schwefelwasserstoff entwickelt ohne, erstere mit gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel: I. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{S}$; II. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}_4$.

³⁾ Während von den bekannteren Elementen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden die *Sulfide des As*,

Mit Ammoniak oder Ammoncarbonat gibt Weinsäure einen weissen krystallinen Niederschlag von primärem Ammoniumtartrat, $C_4H_4O_6(NH_4)H$; *Analogie mit Kalium*, cf. pag. 76.

In ähnlicher Weise liefert die Lösung von Platinchlorid mit Salmiak einen gelben Niederschlag von **Platinsalmiak**, platinchlorwasserstoffsauerm Ammonium, $PtCl_6(NH_4)_2$, Ammoniumplatinchlorid, der mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorph ist; ¹⁾ cf. pag. 77.

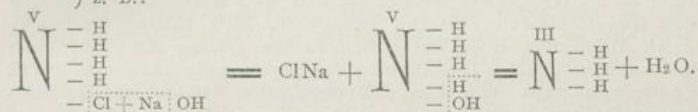
Alkalilaugen, sowie die Hydroxyde der alkalischen Erden machen aus Ammoniumsalzen, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak frei, das an seinem Geruch, an den weissen »Salmiaknebeln«, die es mit Salzsäure erzeugt, oder durch die Bräunung von feuchtem Curcumapapier sich erkennen lässt; ²⁾ *Nachweis des Ammoniaks*.

Die empfindlichste Probe auf Ammoniak liefert das Nessler'sche Reagens; cf. pag. 165, Anm. 2.

Sb, Sn, Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, fällt Schwefelammon die *Sulfide des Co, Ni, Fe, Mn, Zn* und die *Hydroxyde von Al, Cr*.

¹⁾ Dem Aussehen nach lassen sich beide Körper, das Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid, nicht von einander unterscheiden, wohl aber durch Glühen: I. $PtCl_6K_2$ (geglüht) = $Pt + 2 ClK + 4 Cl$; hier besteht der Glührückstand aus metallischem Platin und Chlorkalium; II. $PtCl_6(NH_4)_2$ = $Pt + 2 NH_3 + 2 HCl + 4 Cl$; der Glührückstand ist fein vertheiltes metallisches Platin, »Platinchwamm«; cf. pag. 45, Anm. 2.

²⁾ z. B.:



An Stelle des gelben Curcumapapiers kann man auch Filtrirpapier, das mit Kupfersulfat oder Mercuronitrat getränkt ist, anwenden: Ersteres wird durch Ammoniak *blau* — $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$, letzteres *schwarz* — $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{NO}_2$. Quantitativ bestimmt man das Ammoniak entweder als Platinsalmiak resp. Platin, welches beim Glühen des ersteren hinterbleibt, oder man destillirt das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Ammoniak über in $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure, welche natürlich im Ueberschuss vorhanden sein muss, und titirt mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zurück. Als Indicator benützt man hierbei Lackmus resp. Rosolsäure.

Alle Ammoniumsalze mit flüchtigen Säuren verflüchtigen sich beim Erhitzen vollständig;¹⁾ die Salze der nichtflüchtigen Säuren verlieren beim Glühen das Ammoniak;²⁾ *charakteristisch für NH₃*.

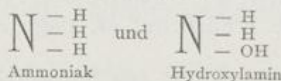
In naher Beziehung zum Ammoniak steht das Hydroxylamin, NH₃O = NH₂-OH, *Oxyammoniak*, farb- und geruchlose, explosive Nadeln vom Schmelzp. 30°. ³⁾

Ausser dem Ammoniak bildet der Stickstoff noch folgende Hydrüre: das Diamid, N₂H₄ = H₂N-NH₂, *Hydrazin*⁴⁾ und die Stickstoffwasserstoffsäure,

¹⁾ Dabei sublimiren einige Ammonsalze, wie der Salmiak, andere aber, so die Salze mit Sauerstoffsäuren, verflüchtigen sich unter Zersetzung; vgl. Ammoniumnitrat, -nitrit, -sulfat.

²⁾ z. B. PO₄(NH₄)₃ (geglüht) = PO₃H + 3 NH₃ + H₂O.

³⁾ Hydroxylamin ist ein Ammoniak, in welchem ein H-Atom durch »Hydroxyl, OH« substituiert wurde:



Das salzsaure Salz der Base, NH₂-OH · HCl — als Ammoniakderivat bildet das Hydroxylamin gleich dem Ammoniak Salze durch directe Addition der Säure — wurde zuerst von Lossen bei der Reduction von Salpetersäure-Aethyläther, NO₂ · OC₂H₅ (siehe Organische Chemie), mittelst Zinn und Salzsäure erhalten: NO₃H + 6 H = NH₂-OH + 2 H₂O. Das Hydroxylamin ist demnach das vorletzte Reductionsproduct der Salpetersäure: NO₃H + 2 H = NO₂H + H₂O; NO₃H + 4 H = N-OH + 2 H₂O; NO₃H + 6 H = NH₂-OH + 2 H₂O; NO₃H + 8 H = NH₃ + 3 H₂O. Die Darstellung des freien Hydroxylamins gelang erst 1891 Lobry de Bruyn durch Destillation einer methylalkoholischen Lösung der Base unter vermindertem Druck. Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reducirend; aus Silbersalzen fällt metallisches Silber, aus Sublimatlösung Calomel, aus Kupferoxydsalzen Kupferhydroxydul.

⁴⁾ Denkt man sich aus Ammoniak ein H-Atom herausgenommen, so resultirt der einwerthige Rest »NH₂«, die »Amidogruppe«. Die Verbindung zweier solcher Gruppen ist nun das Hydrazin, H₂N-NH₂. Das salzsaure Salz der Base, N₂H₄ · 2 HCl, das sich aus den ebenfalls von Curtius aufgefundenen Diazofettsäuren (siehe Organische Chemie) darstellen lässt, wird durch Alkalien zersetzt, indem das freie Hydrazin als eigenthümlich riechendes, dem Ammoniak sehr ähnliches Gas entweicht. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, bläut rothes Lackmuspapier und addirt zwei Aequivalente Säuren unter Bildung von Salzen; es reducirt Silber- und Kupfersalze.

Hydrat des Zinn- u. des
HCl-Verbindungs-H. vgl.
die in Hydroxylamin
jenseits vorkommt.
HNH₂ + 3 H₂ = NH₂-OH + 2 H₂

N_3H , *Azoimid*,¹⁾ welche beide von Curtius entdeckt worden sind.

Lässt man Chlor auf Ammoniak einwirken, so entweicht Stickstoff unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium; cf. pag. 231. Bleibt aber die wässrige Lösung des letzteren mit Chlor längere Zeit in Berührung, dann bilden sich gelbe ölige Tropfen von **Chlorstickstoff**, NCl_3 ; $CINH_4 + 6 Cl = NCl_3 + 4 ClH$. Derselbe besitzt einen unangenehmen, die Schleimhäute stark reizenden Geruch; spec. Gew. 1.65. Der Chlorstickstoff ist eine der gefährlichsten Substanzen, da er sich bei der leisesten Berührung, oft sogar von selbst, unter äusserst heftiger Explosion zersetzt. Auch der **Jodstickstoff**, NJ_3 , ein schwarzes Pulver, ist in trockenem Zustande sehr explosiv.²⁾

Von den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs,³⁾ N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , ist die von dem

¹⁾ Das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3Na , entsteht beim Kochen von Benzoylazoimid (siehe Organische Chemie) mit Natronlauge. Schwefelsäure macht daraus die Stickstoffwasserstoffsäure frei; letztere ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, bei 37° siedende und äusserst explosive Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und gleicht in vielfacher Beziehung den Halogenwasserstoffsäuren. Stickstoffwasserstoffsäure fällt z. B. aus Silbernitrat dem Chlorsilber sehr ähnliches Stickstoffsilber, N_3Ag , welches durch Schlag oder Erhitzen mit grosser Heftigkeit explodirt, und aus Mercuronitrat Stickstoffcalomel, N_3Hg . Letzteres wird, wie das Calomel, durch Ammoniak schwarz; beim Erhitzen oder durch Schlag detonirt es sehr heftig unter glänzend blauer Lichterscheinung. Die Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H ,

besitzt die *Constitution* eines *Azoimides*: $\begin{array}{c} N \\ || \\ N \end{array} \rangle NH$.

²⁾ Beim Vermischen von Jod und Ammoniak, gelöst in absolutem Alkohol, entsteht der Körper, $NH_3 \cdot NJ_3$, der durch längeres Waschen mit Wasser in Ammoniak und NJ_3 zerlegt wird. Das schwarze Pulver, welches durch Ammoniak aus einer Lösung von Jod in Jodkalium ausfällt, hat meist die Zusammensetzung NHJ_2 .

³⁾ Cf. pag. 11, Anm. 1. — Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich direct nur, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch der Gase schlagen lässt; in einem trockenen Gemisch der Gase bildet sich hierbei Stickstoffdioxyd, NO_2 , in einem feuchten aber Salpetersäure, NO_3H .

*HNO₃ entwickelt
keine H.*

Stickstoffpentoxyd, N₂O₅¹⁾ sich ableitende **Salpetersäure**, NO₃H, am wichtigsten, da sie den Ausgangspunkt für alle anderen Oxyde resp. Säuren des Stickstoffs bildet. In der Natur findet sich dieselbe in Form von Salzen, wie Kali-, Natron-, Kalk-Salpeter (siehe diese). Ihr Ammoniumsalz kommt zuweilen in der Luft vor. Die Säure selbst entsteht in geringer Menge bei andauerndem Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft. Zur Darstellung erhitzt man Chilisalpeter (1 Mol.) mit concentrirter Schwefelsäure (1 Mol.): $\text{NO}_3\text{Na} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{NaH}^2)$; die überdestillirende Säure wird in einer gekühlten Vorlage verdichtet. Die so erhaltene rohe Salpetersäure [Acidum nitricum crudum], mit 60 bis 70 Proc. NO₃H liefert beim Rectificiren über concentrirter Schwefelsäure nahezu wasserfreie Salpetersäure. Die officinelle reine Salpetersäure [Acidum nitricum] mit 25 Proc. NO₃H hat das spec. Gew. 1.153. Die reine wasserfreie Säure ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit von eigenthümlichem schwachem Geruch; spec. Gew. 1.54 (0°); bei -40° erstarrt sie krystallin. Beim Stehen, namentlich am Sonnenlicht, färbt sie sich bald gelb, indem die Säure leicht theilweise zerfällt in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd, NO₂, welches sich mit gelber Farbe in der Säure löst. Die gleiche partielle Zersetzung erleidet die Säure beim Erhitzen; sie beginnt bei 86° zu sieden, es geht gelb gefärbte Säure über, bis der Siedepunkt auf 121° gestiegen ist, bei welchem eine 68 procentige Säure (spec. Gew. 1.41) destillirt;³⁾ gegen

¹⁾ Salpetersäureanhydrid, N₂O₅, Stickstoffpentoxyd, wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure: $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{PO}_3\text{H}$. Es bildet farblose, wenig beständige, rhombische Prismen vom Schmelzp. 30°, die bei 70° unter theilweiser Zersetzung sieden. Mit Wasser liefert es unter starker Wärmeentwicklung Salpetersäure: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{OH}_2 = 2\text{NO}_3\text{H}$.

²⁾ Es ist nothwendig, eine dieser Gleichung entsprechende Menge Schwefelsäure zu verwenden, weil sonst die Vollendung der Reaction eine derart erhöhte Temperatur erfordert, dass die frei werdende Salpetersäure sich theilweise zersetzt.

³⁾ Bei der Destillation verdünnter Salpetersäure geht anfangs fast reines Wasser über; auch hier steigt die Siedetemperatur

260° ist die Zersetzung, $2 \text{NO}_3\text{H} = 2 \text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, eine vollständige.

Die Salpetersäure ist eine starke Säure, und, da sie leicht Sauerstoff abgibt, auch ein energisches Oxydationsmittel. Sie löst oder oxydirt alle Metalle bis auf Gold, Platin (Rh, Ru, Ir), oxydirt namentlich die festen Metalloide zu den entsprechenden Säuren — Phosphor zu Phosphorsäure, Schwefel zu Schwefelsäure, Jod zu Jodsäure — zerstört organische Farbstoffe und entfärbt Indigolösung. Bei diesen Vorgängen bilden sich stets niedere Oxyde des Stickstoffs, wie NO und NO₂; kalte verdünnte Salpetersäure wird von Zink oder Zinn¹⁾ sogar bis zu Ammoniak reducirt; cf. pag. 151, 218 und noch leichter findet diese Reduction durch Zink (Aluminium) in alkalischer Lösung statt: $\text{NO}_3\text{H} + 8 \text{H} = \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die rothe rauchende Salpetersäure [Acidum nitricum fumans], ist concentrirte Salpetersäure, welche viel Stickstoffperoxyd, NO₂, gelöst enthält. Sie resultirt beim Erhitzen von 2 Mol. Chilisalpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure: $2 \text{NO}_3\text{Na} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{Na}_2$, weil die zur vollständigen Umsetzung erforderliche Temperatur so hoch ist, dass ein grosser Theil der freierwerdenden NO₃H zerfällt in H₂O, O, NO₂; cf. vorige Seite. Diese Säure hat das spec. Gew. 1.5 bis 1.54, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus und oxydirt noch energischer als die farblose Säure. Mit wenig Wasser versetzt, färbt sich die rothe rauchende Salpetersäure durch Bildung von Stickstofftrioxyd (siehe weiter unten) vorübergehend blau.

Die Salpetersäure heisst auch »Scheidewasser«, da sie nur Silber nicht aber Gold auflöst und deshalb zur Trennung beider benützt wird. Gold löst sich allein in »Königswasser«²⁾ (Salpetersalzsäure), Aqua regis; cf. pag. 120, Anm. 1.

bis 121°, wobei die 68procentige Säure abdestillirt; es ist dies die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels.

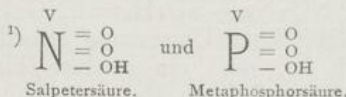
¹⁾ Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin; cf. pag. 242.

²⁾ Die lösende Kraft des Königswassers beruht auf der Ent-

Die Salpetersäure entspricht ihrer Constitution nach der Metaphosphorsäure,¹⁾ cf. pag. 256, und bildet als einbasische Säure nur eine Reihe von Salzen, Nitrate, welche ausnahmslos in Wasser löslich sind. Dieselben lassen sich daran erkennen, dass ihre mit concentrirter Schwefelsäure angesäuerte Lösung beim Erwärmen mit einem Stückchen Kupferblech rothbraune Dämpfe ausstösst;²⁾ ferner entsteht, wenn man auf die mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Nitratlösung eine Lösung von Eisenvitriol schichtet, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein anfangs amethystfarbener, später dunkelbrauner Ring: äusserst empfindliche Reaction;³⁾ ausserdem färben Spuren von Salpetersäure oder niederen Oxyden des Stick-

Fe. N. Nt

wickelung von Chlor: $2 \text{NO}_3\text{H} + 6 \text{HCl} = 2 \text{NO} + 6 \text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Dabei vereinigen sich *NO* und *Cl* theilweise zu Nitrosylchlorid, NOCl , dem Chloranhydrid der salpetrigen Säure, $\text{NO}(\text{OH})$, welches jedoch, bei Gegenwart von Metallen, sich leicht wieder in seine Componenten spaltet. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und salpetrige Säure: $\text{NOCl} + \text{H}\cdot\text{OH} = \text{NO}(\text{OH}) + \text{ClH}$.



²⁾ Die Reaction verläuft nach den Gleichungen: I. $8 \text{NO}_3\text{Na} + 4 \text{SO}_4\text{H}_2 = 8 \text{NO}_3\text{H} + 4 \text{SO}_4\text{Na}_2$; II. $8 \text{NO}_3\text{H} + 3 \text{Cu} = 2 \text{NO} + 3 (\text{NO}_3)_2\text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}$; III. $2 \text{NO} + 2 \text{O}$ (der Luft) $= 2 \text{NO}_2$, Stickstoffperoxyd, welches die rothbraunen Dämpfe bildet.

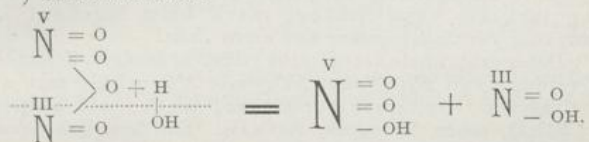
³⁾ Sehr scharf ist diese Reaction auch bei Anwendung eines Krystalls von Eisenvitriol, $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; man bringt einen klaren Krystall des Salzes in die Nitratlösung und lässt dann unter die Flüssigkeit concentrirte Schwefelsäure hinabfließen: die Ecken und Kanten des Krystalls färben sich sofort violett bis braun. Diesen Vorgängen entsprechen folgende Gleichungen: I. $2 \text{NO}_3\text{H} = 2 \text{NO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; II. $6 \text{SO}_4\text{Fe} + \text{O}_3 + 3 \text{SO}_4\text{H}_2 = 3 (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 + 3 \text{OH}_2$; III. $2 \text{NO} + 2 \text{SO}_4\text{Fe} = 2 \text{SO}_4\text{Fe}\cdot\text{NO}$, d. h. die Salpetersäure oxydirt den Eisenvitriol zu schwefelsaurem Eisenoxyd, $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_3$ — Gleichung II —, wodurch sie selbst zu Stickoxyd, *NO*, reducirt wird — Gleichung I; das Stickoxyd löst sich dann in überschüssigem Eisenvitriol zu dem braunen $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot\text{NO}$ — Gleichung III; der Eisenvitriol spielt hier also eine doppelte Rolle — die eines Reductionsmittels und die eines Indicators.

stoffs eine farblose Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure blau.

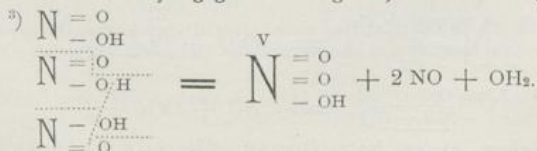
Beim Glühen werden die Nitrate der Schwermetalle unter Abgabe von **Stickstoffdioxyd**, NO_2 , Stickstoffperoxyd, rothbraune Dämpfe, und Hinterlassung von Oxyden zersetzt;¹⁾ z. B. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + \text{O} + 2\text{NO}_2$. In einer gut gekühlten Vorlage verdichten sich diese Dämpfe zu flüssigem **Stickstofftetroxyd**, N_2O_4 , — früher Untersalpetersäure genannt — das bei -20° zu einer farblosen krystallinen Masse vom Schmelzp. -12° erstarrt. Das flüssige Stickstofftetroxyd ist gelb gefärbt, da es schon bei 0° in NO_2 zu dissociiren beginnt; bei 26° fängt das Stickstofftetroxyd an zu sieden, enthält aber bei dieser Temperatur schon 20 Proc. Stickstoffdioxyd; die Dissociation ist bei 140° vollendet. Mit eiskaltem Wasser zerfällt das Stickstofftetroxyd in Salpetersäure und salpetrige Säure: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}\cdot\text{OH} = \text{NO}_3\text{H} + \text{NO}_2\text{H}$;²⁾ mit heissem Wasser liefert es dagegen Salpetersäure und Stickoxyd, NO , indem die salpetrige Säure sich weiter zersetzt: $3\text{NO}_2\text{H} = \text{NO}_3\text{H} + 2\text{NO} + \text{OH}_2$.³⁾

¹⁾ Es ist dies zugleich eine allgemeine Darstellungsmethode für Metalloxyde; auch können Metalle, wie z. B. das Nickel, durch Auflösen in reiner Salpetersäure und Verglühen des eingedampften Nitrates quantitativ in Oxyde übergeführt werden (Atomgewichtsbestimmungen von Metallen).

²⁾ Structurchemisch:



Das Stickstofftetroxyd ist daher das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure. Uebrigens verhält sich das Stickstoffdioxyd gegen Wasser genau, wie das Tetroxyd, N_2O_4 !

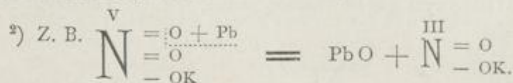


Das Tetroxyd, N_2O_4 , wie das Dioxyd, NO_2 , besitzen stark oxydirende Eigenschaften; sie scheiden aus löslichen Jodiden Jod aus und viele Körper verbrennen in ihren Dämpfen.

Bei niedriger Temperatur (-20°) vereinigt sich das Stickoxyd (4 Vol.) mit Sauerstoff (1 Vol.) zu **Stickstofftrioxyd**, N_2O_3 , Salpetrigsäureanhydrid, eine tief blaue Flüssigkeit, die gegen 4° siedet; bei höherer Temperatur dissociirt dasselbe in N_2O_4 , (resp. NO_2) und NO , die sich beim Abkühlen wieder zu dem blauen N_2O_3 verdichten,¹⁾ weshalb es auch durch Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd erhalten werden kann: $N_2O_4 + 2 NO = 2 N_2O_3$. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(O-NO)$, Nitrosulfonsäure (siehe »Bleikammerkrystalle«). Seine schön blaue Auflösung in eiskaltem Wasser enthält sehr wahrscheinlich **salpetrige Säure**, NO_2H , welche aber schon bei mittlerer Temperatur oder durch viel Wasser sich zersetzt; vgl. vorige Seite, Anm. 3. Die salpetrigsauren Salze der Alkalien, NO_2R , die *Alkalinitrite*, entstehen beim Glühen der entsprechenden Alkalinitrate, am besten bei Anwesenheit von Blei, das den abgespaltenen Sauerstoff aufnimmt.²⁾ Die angesäuerte Nitrit-Lösung macht aus Jodkalium Jod frei: $NO_2H + HJ = NO + OH_2 + J$;³⁾

Die gleiche Zersetzung erleidet eine angesäuerte Nitrit-Lösung langsam beim Stehen, rasch beim Kochen! *Sehr charakteristisch für Salpetrigsäure und deren Salze!*

¹⁾ Daher existirt Stickstofftrioxyd nur in flüssigem Zustande. — Ein Gemenge von N_2O_4 (resp. NO_2) mit NO erhält man auch beim Erhitzen von arseniger Säure, As_2O_3 , mit Salpetersäure, NO_3H , neben Arsensäure, AsO_4H_3 . Ein derartiges Gemenge findet vielfach Verwendung in der organischen Chemie, z. B. zur Darstellung von Salpetrigsäure-Aethern, indem man das Gasgemisch in die betr. Alkohole einleitet.



Beim Kochen einer Nitritlösung mit Salmiak entweicht

$\frac{1}{2} NO_2 - OH$
 (O, NO)

andererseits entfärbt dieselbe Permanganatlösung;¹⁾
Nachweis der Nitrite.

Nitrite finden sich in der Luft, in manchen Pflanzensäften und in einigen thierischen Flüssigkeiten, wie Nasenschleim, Speichel.

Stickoxyd, NO, bildet sich beim Auflösen von Metallen in Salpetersäure; z. B. $3\text{Cu} + 8\text{NO}_3\text{H} = 2\text{NO} + 3(\text{NO}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$; Eisenvitriollösung absorbiert dasselbe unter Bildung von schwarzbraunem $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{NO}$, welches beim Erwärmen reines Stickoxyd entweichen lässt. Es ist ein indifferentes farbloses Gas, das an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff sich braun färbt, indem es hierbei in NO_2 resp. N_2O_4 übergeht²⁾: $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$. Seine kritische Temperatur beträgt -93° (kritischer Druck 71 Atm.); cf. pag. 42, Anm. 4. Entzündeter Phosphor oder stark glühende Kohle brennen in dem Gase mit grossem Glanze fort; auch erhitztes Natrium zerlegt es in Stickstoff und Sauerstoff: $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ (volumetrische Analyse des Stickoxydes).

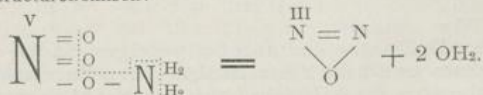
Beim Erhitzen von Ammoniumnitrat entsteht **Stickoxydul**, N_2O , Lachgas, Lustgas: $\text{NO}_3\text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}_2$.³⁾ Dieses indifferente farb- und geruchlose

Stickstoff, denn: $\text{NO}_2\text{K} + \text{ClNH}_4 = \text{NO}_2\text{NH}_4 + \text{ClK}$, und $\text{NO}_2\text{NH}_4 = \text{N}_2 + 2\text{OH}_2$; cf. pag. 231, Anm. 1; *Nachweis der Nitrite.* Die neutrale Lösung der Nitrite wird von Eisenvitriol hellbraun gefärbt; *Unterschied von den Nitraten.* Auch Essigsäure macht aus Nitriten salpetrige Säure frei!

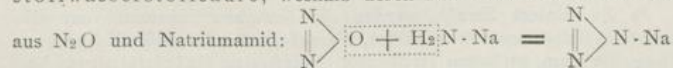
¹⁾ $5\text{NO}_2\text{H} + 2\text{MnO}_4\text{K} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = 5\text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 2\text{SO}_4\text{Mn} + 3\text{H}_2\text{O}$; auf diese Gleichung gründet sich eine Titration der Nitrite mit Permanganat.

²⁾ Kleine Quantitäten Sauerstoff lassen sich daher in Gasgemengen nachweisen durch die Braunfärbung, die beigemischtes Stickoxyd erfährt.

³⁾ Structurchemisch:



Die dem Stickoxydul entsprechende Imidverbindung ist die Stickstoffwasserstoffsäure, weshalb deren Natriumsalz sich auch bildet



+ OH_2 ; W. Wislicenus.

Gas hat einen süßlichen Geschmack und wird häufig, namentlich bei Zahnoperationen, als Anästhetikum benützt, wobei es einen rauschartigen Zustand hervorrufen soll. Es unterhält die Verbrennung vieler Körper leichter, als Stickoxyd; Kohle und Phosphor verbrennen in ihm, wie in Sauerstoff. Von letzterem kann man es aber dadurch unterscheiden, dass es, mit Stickoxyd vermischt, keine braunen Dämpfe liefert. Natrium zerlegt es in Stickstoff und Sauerstoff: $N_2O + Na_2 = N_2 + Na_2O$ (volumetrische Analyse). Stickoxydul bildet sich auch, wenn man der untersalpetrigen Säure, N-OH, Nitrosylsäure¹⁾, Wasser entzieht: $2 N-OH = N_2O + OH_2$.

Phosphor.

P = 31.0.

Im Mineralreiche findet sich der Phosphor hauptsächlich als tertiäres Calciumphosphat, $(PO_4)_2 Ca_3$, in der Form von Phosphorit oder Apatit, cf. pag. 135, im Pflanzenreiche kommt er vor in den Eiweissstoffen, namentlich der Samen, im Thierreiche aber bildet das tertiäre Calciumphosphat zwei Drittheile des Knochengerüsts der Wirbelthiere; ferner treten Phosphorverbindungen auf in der Milch, im Eidotter, Gehirn, in der Nervensubstanz, im Blute und Harne. Fossile, phosphorhaltige Excremente sind der Guano und die Coprolithen.

Brand und Kunkel erhielten 1669 den Phosphor durch Glühen von eingedampftem Harn, Scheele lehrte 1775 dessen Darstellung aus Knochen.²⁾ Der hierbei resultirende gelbe oder krystalline Phosphor [Phosphorus], ist ein wachsähnlicher, durchscheinender Körper (spec.

¹⁾ Die Alkalisalze der untersalpetrigen Säure erhält man aus den Nitraten mittelst Natriumamalgam. Aus ihrer neutralen Lösung fällt Silbernitrat das Silberhyponitrit, N-OAg, ein hellgelbes amorphes Pulver, welches, mit Salzsäure behandelt, die freie Nitrosylsäure liefert.

²⁾ Zu diesem Zweck werden die Knochen gebrannt, um alle organischen Substanzen zu zerstören, hierauf erwärmt man die Knochenasche, die zum grössten Theil aus tertiärem Calciumphosphat besteht, mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure:

ein braunes Pulver (spec. Gew. 2.14). Derselbe ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und sehr beständig, leuchtet im Dunkeln nicht, besitzt keine giftigen Eigenschaften, verdampft oberhalb 260°, indem sich wieder der gewöhnliche gelbe Phosphor bildet.

Eine dritte Modification, der *metallische Phosphor*, wird erhalten beim Erhitzen des gelben oder rothen Phosphors in einer luftleeren zugeschmolzenen Glasröhre auf 530°¹⁾; er bildet schwarze, metallglänzende, wenig reactionsfähige Krystalle (spec. Gew. 2.34).

In heisser Kalilauge löst sich der gelbe Phosphor unter Bildung von unterphosphorigsaurem Kalium²⁾, H_2PO_2K , und Entwicklung von **Phosphorwasserstoff**, PH_3 , der sich an der Luft von selbst entzündet, da er flüssigen Phosphorwasserstoff³⁾, P_2H_4 , beigemengt enthält. Nur letzterer ist selbstentzündlich und kann beim Durchleiten durch eine stark gekühlte Röhre verdichtet werden. Indem das Gas noch schwach basischen Charakter⁴⁾

¹⁾ Oder man erhitzt Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre auf Rothgluth; in dem schmelzenden Blei löst sich der Phosphor auf, um beim Erkalten in schwarzen Krystallen sich abzuscheiden.

²⁾ Die **unterphosphorige Säure**, PO_2H_3 , ist eine einbasische Säure, gemäss der Structur, $H_2PO(OH)$. Löst man gelben Phosphor in Barytwasser, so entsteht unterphosphorigsaurer Baryt, $(H_2PO_2)_2Ba$, welcher beim Zersetzen mit Schwefelsäure die freie unterphosphorige Säure liefert. Letztere zerfällt beim Erwärmen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure: $2 PO_2H_3 = PH_3 + PO_4H_3$. Die unterphosphorige Säure ist ein energisches Reductionsmittel; sie reducirt z. B. Schwefelsäure zu SO_2 resp. S; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff, CuH . Ebenso wirken ihre Salze, die Hypophosphite, die an der Luft zu Phosphaten sich oxydiren.

³⁾ Der gasförmige Phosphorwasserstoff, PH_3 , ist also nicht selbstentzündlich, wohl aber der flüssige, P_2H_4 . Letzterer bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 57°. In Berührung mit Kohle, Schwefel etc. oder durch Insolation zerfällt er in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2 , ein gelbes Pulver: $5 P_2H_4 = 6 PH_3 + P_4H_2$.

⁴⁾ Bemerkenswerther Weise nimmt in der Reihe der Hydrüre, NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , der basische Charakter rasch ab, so dass das SbH_3 als schwache Säure fungirt, während umgekehrt in der Reihe der entsprechenden Trioxyde, N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , mit steigendem Atomgewicht der saure Charakter allmählich sich

H_2PO_2 für Anhydrid

besitzt, gibt es beim Einleiten in Jodwasserstoff — wie das Ammoniak; cf. pag. 237 — durch Addition Jod-III

phosphonium , PH_4J ; $\text{PH}_3 + \text{HJ} = \text{PH}_4\text{J}$; dieses liefert, mit Kalilauge erwärmt, reinen Phosphorwasserstoff: $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{JK} + \text{H}_2\text{O}$. Entzündet, brennt der Phosphorwasserstoff, welcher ein farbloses, sehr giftiges, widerlich riechendes Gas vorstellt, mit leuchtender Flamme unter Bildung weisser Nebel des Pentoxydes, P_2O_5 .

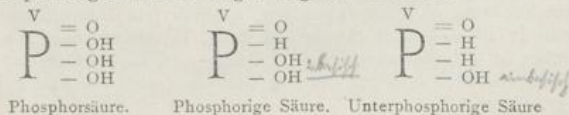
An feuchter Luft zerfließt der gelbe Phosphor zu einem Gemenge von **phosphoriger Säure**, $\text{PO}_3\text{H}_3 = \text{HPO}(\text{OH})_2$, **Phosphorsäure**, PO_4H_3 , und **Unterphosphorsäure**¹⁾, $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$; nebenbei entstehen noch Ammoniumnitrit, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Glatt erhält man die phosphorige Säure durch Umsetzung von *Phosphortrichlorid*,²⁾ PCl_3 , mit Wasser: $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_3\text{H}_3 + 3 \text{ClH}$.³⁾ Sie bildet eine farblose Krystall-

abschwächt: N_2O_3 ist lediglich Säure, Sb_2O_3 mehr Base, als Säure. Letztere Erscheinung hängt zusammen mit der Zunahme des metallischen Habitus bei steigendem Atomgewicht: das Trioxyd des fast vollkommen metallischen Wismuths, Bi_2O_3 , ist nur noch Base; cf. pag. 31. Ausserdem vermag das Wismuth, eben wegen seiner ausgesprochenen Metallnatur, sich nicht mit Wasserstoff zu einem Hydrür, RH_3 , zu vereinigen; cf. pag. 229.

¹⁾ Die **Unterphosphorsäure** wurde 1877 von Salzer aus dem Oxydationsgemisch mittelst des schwer löslichen Natriumsalzes, $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, isolirt. Ihr Anhydrid ist das Phosphortetroxyd, P_2O_4 , welches durch Erhitzen von **Phosphortrioxyd**, P_2O_3 resp. P_4O_6 , in einer zugeschmolzenen Röhre auf 500° erhalten wird. Das Phosphortrioxyd selbst entsteht beim Ueberleiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor als weisse Masse oder farblose Nadeln vom Schmelzp. 22.5° .

²⁾ Phosphortrichlorid, PCl_3 , eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 76° , wird dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Chlor über schwach erhitzten Phosphor.

³⁾ Daraus würde für die phosphorige Säure die symmetrische Formel, $\text{P}(\text{OH})_3$, folgen. In ihren Salzen besitzt dieselbe jedoch die Constitution, $\text{HPO}(\text{OH})_2$, und ist also eine zweibasische Säure. Den Zusammenhang zwischen Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure zeigen folgende Formeln:



Phosphoriges Anhydrid
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ z. $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$

Phosphoriges Anhydrid
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ z. $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ z.
 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$

masse vom Schmelzp. 70° , die bei weiterem Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt: $4\text{PO}_3\text{H}_3 = \text{PH}_3 + 3\text{PO}_4\text{H}_3$. Sie oxydirt sich an der Luft und ist ein starkes Reductionsmittel; cf. pag. 167, Anm. 1. Ihre Salze, die *Phosphite*, zeigen ebenfalls reducirende Wirkung, oxydiren sich aber nicht an der Luft.

Beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom von Sauerstoff oder trockener Luft resultirt das **Phosphorsäureanhydrid**, P_2O_5 , *Phosphorpentoxyd*,¹⁾ eine weisse, flockige Masse, die mit Wasser zusammengebracht zischt, da sie energisch Wasser aufnimmt und in Folge dessen als »Trockenmittel«, wie als »wasserentziehendes Mittel« Anwendung findet. Mit wenig kaltem Wasser liefert dasselbe PO_3H , Metaphosphorsäure: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_3\text{H}$, mit heissem Wasser die Orthophosphorsäure, PO_4H_3 , denn $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_4\text{H}_3$; ausserdem kennt man noch das Hydrat, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, Pyrophosphorsäure.

Die gewöhnliche **Phosphorsäure**, PO_4H_3 , *Orthophosphorsäure*,²⁾ bildet sich ferner beim Zersetzen von *Phosphorpentachlorid*, PCl_5 ,³⁾ mit Wasser: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{ClH}$, und wird gewonnen durch Zersetzung von Knochenasche mit concentrirter Schwefelsäure: $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{PO}_4\text{H}_3 + 3\text{SO}_4\text{Ca}$, oder durch

¹⁾ Dem Pentoxyd entspricht das P_2S_5 , *Phosphorpentasulfid*, eine gelbliche krystalline Substanz; mit Wasser zerfällt es in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

²⁾ Die Orthophosphorsäure ist keine »Orthosäure« im allgemeinen Sinne, cf. pag. 206, Anm. 1, denn die »Orthoform der Phosphorsäure« wäre der »fünffach hydroxylierte Phosphor« $\text{P}(\text{OH})_5$, aus welchem erst durch Wasserabspaltung die Orthophosphorsäure entsteht: $\text{P}(\text{OH})_5 - \text{H}_2\text{O} = \text{PO}(\text{OH})_3$.

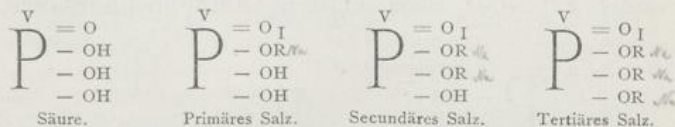
³⁾ Phosphorpentachlorid, PCl_5 , wird dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf das Trichlorid, PCl_3 . Es bildet eine gelblich weisse, krystalline Masse, die an feuchter Luft stark raucht und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimirt; in Dampfform ist es dissociirt in $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$; cf. pag. 16 Anm. 1. Mit wenig Wasser geht es über in *Phosphoroxychlorid*, POCl_3 —: $\text{PCl}_5 + \text{OH}_2 = \text{POCl}_3 + 2\text{ClH}$. Letzteres bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (spec. Gew. 1.7).

Alle 5 Phosphorsäuren
sind inoffizin. folgt
Kochsalz.

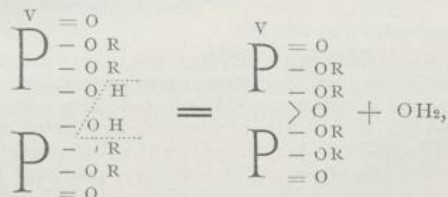
Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure: $6P + 10NO_3H = 3P_2O_5 + 10NO + 5H_2O$; $3P_2O_5 + 9H_2O = 6PO_4H_3$. Beim Eindampfen scheidet sich die Phosphorsäure in farblosen, harten prismatischen Krystallen (Schmelzp. 41.7°) ab, die an der Luft leicht zu einem dicken Syrup zerfließen. Die officinelle Phosphorsäure [Acidum phosphoricum], enthält 25 Proc. PO_4H_3 ; spec. Gew. 1.154.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, *Phosphate*: I. *primäre*, zweifach saure, PO_4H_2R , II. *secundäre*, einfach saure, PO_4HR_2 , III. *tertiäre*, normale, PO_4R_3 ;¹⁾ cf. pag. 73, Anm. 1. Die Säure und ihre Salze geben mit Magnesiummischung, cf. pag. 148, einen weissen krystallinen Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat*, $PO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$, und mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon,

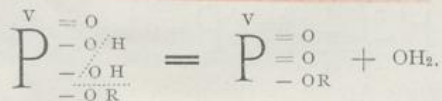
¹⁾ Man hat also:



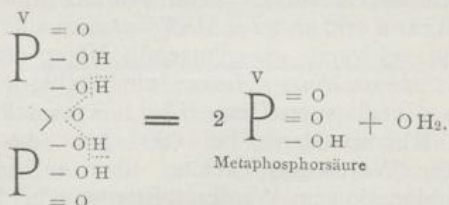
Diese Salze unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Während die tertiären Phosphate hierbei unverändert bleiben, gehen die secundären Phosphate beim Glühen über in **Pyrophosphate**, $P_2O_7R_4$:



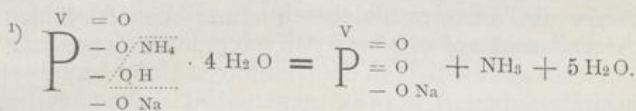
die primären Phosphate aber in **Metaphosphate**, PO_3R :



PO₃H, als farblose Schmelze, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse — Acidum phosphoricum glaciale — erstarrt; bei sehr hoher Temperatur ist die Säure unzersetzt flüchtig; an der Luft zerfließt die Säure. Die Metaphosphorsäure oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung ihrer Salze *coagulirt Eiweiß*; *Unterschied von der Ortho- und Pyrosäure*. Wie die letztere gibt sie aber weder mit Magnesiamixtur, noch mit Molybdänlösung Niederschläge und verwandelt sich beim Kochen wieder in die Orthosäure. Ihr Natriumsalz, PO₃Na, wird erhalten durch Erhitzen von Phosphorsalz, PO₄NaHNH₄ · 4 H₂O; dieses schmilzt hierbei zu einem farblosen Glase — »Phosphorsalzperle«;¹⁾ cf. pag. 240.



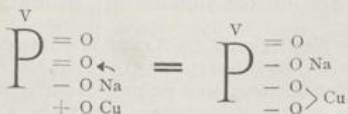
Pyrophosphorsäure



Phosphorsalz (geglüht)

Natriummetaphosphat

Die Phosphorsalzperle besteht demnach aus Natriummetaphosphat; nach v. Baeyer geht beim Lösen eines Metalloxydes in der Phosphorsalzperle die Metaphosphorsäure über in Orthophosphorsäure, z. B.:



Die Metaphosphorsäure fällt, analog der Pyrosäure, in neutraler Lösung Silbernitrat weiss: PO₃Ag, Silbermetaphosphat.

Arsen.

As = 74.8.

In der Natur findet sich Arsen theils gediegen: »Kobalt«, »Scherbenkobalt« oder »Fliegenstein«, theils in Verbindungen: Realgar, As_2S_2 , Auripigment, As_2S_3 , Arsenblüthe, As_2O_3 ; gebunden an Metalle,¹⁾ wie im Arsenkies, FeAsS , Glanzkobalt, CoAsS , etc. ist es ein Bestandtheil vieler Erze und Mineralien; auch kommt es in Mineralwässern — Baden-Baden, Wiesbaden, Karlsbad, Rippoldsau u. a. O. — vor. Manche Metallegirungen, wie »Bleischrot«, enthalten Arsen.

Levor!
¹⁾ Zur Darstellung erhitzt man Arsenkies, der sich dabei in absublimesirendes Arsen und nicht flüchtiges Schwefeleisen spaltet,²⁾ oder man gewinnt Arsen, wie die Metalle, durch Reduction von Arsentrioxyd, As_2O_3 , mit Kohle: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = \text{As}_2 + 3\text{CO}$.

1. Modification
2. Modification
 Das Arsen tritt in *(zwei)* Modificationen auf: amorphes Arsen, eine schwarze glasglänzende Masse (spec. Gew. 4.71), und krystallines Arsen, ein stahlgraues stark glänzendes Metall (spec. Gew. 5.73). Arsen krystallisirt in spitzen Rhomboëdern; bei 360° geht das *amorphe* Arsen unter Wärmeentwicklung über in *krystallines*. Bei der Sublimation im Wasserstoffstrom scheidet sich an der erhitzten Stelle zunächst *krystallines* dann *amorphes* Arsen ab; letzteres bildet sich immer beim Abkühlen von Arsendampf auf 210 bis 220° oder durch Zersetzung von Arsenwasserstoff in der Glühhitze. Unter Luftabschluss erhitzt, sublimirt Arsen gegen 450° , ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist citronengelb.²⁾ An der Luft verbrennt Arsen mit bläulich weisser Flamme, weissem Rauch (As_2O_3) und knoblauchartigem für Arsen *sehr charakteristischem Geruch*. In trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig, in feuchter überzieht

3. Modificat.
¹⁾ Auffallender Weise gleicht das Arsen in seinen Metallverbindungen dem Schwefel. So haben Schwefel- und Arsenmetalle öfters eine analoge Zusammensetzung, sind vielfach isomorph und S resp. As können sich in jenen gegenseitig vertreten: z. B. FeS_2 , FeAs_2 und FeAsS .

²⁾ Wird aber Arsen unter erhöhtem Druck z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so kann man es vor der Vergasung auch zum Schmelzen bringen. Der Arsendampf hat das Molekular-Gewicht 299.2, weshalb in Dampfform 1 Mol. As = 4 At; cf. pag. 2, Anm. 2.

es sich mit einer grauschwarzen Schicht. Mit den meisten Elementen verbindet sich Arsen direct, bisweilen unter Feuererscheinung. Salzsäure verändert es nicht, heisse concentrirte Schwefelsäure löst es zu Arsen trioxyd, As_2O_3 , cf. pag. 102, Anm. 2, Salpetersäure oxydirt es, je nach Concentration resp. Dauer der Einwirkung, zu Arsen trioxyd, As_2O_3 , oder Arsensäure, AsO_4H_3 , welche letztere auch beim Erhitzen von Arsen mit Königswasser¹⁾ gebildet wird. Arsen und seine Verbindungen sind giftig; in geringer Dosis gibt man es innerlich, um eine erhöhte Fettbildung im Organismus hervorzurufen.

Bringt man eine Lösung von Arsenverbindungen in verdünnten Säuren zusammen mit Zink, so entsteht neben Wasserstoff auch **Arsenwasserstoff**, AsH_3 , ein farbloses, stark knoblauchartig riechendes, äusserst giftiges Gas²⁾; z. B. $As_2O_3 + 12 H = 2 AsH_3 + 3 OH_2$.³⁾ Bei -40^0 verdichtet sich dasselbe zu einer Flüssigkeit. Entzündet, verbrennt der Arsenwasserstoff mit bläulich weisser Flamme und weissem Rauch von Arsen trioxyd: $2 AsH_3 + 6 O = As_2O_3 + 3 H_2O$. Beim Einführen einer kalten Porzellanschale in die Flamme scheidet sich auf derselben ein schwarzer Anflug — ein »Arsenfleck« — ab. Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, welche man an einer Stelle stark erhitzt, dann bildet sich neben der erhitzten Stelle ein schwarzbrauner, metallglänzender Beschlag, ein »Arsenspiegel«, der sich durch gelindes Erwärmen unschwer weiter treiben lässt: Marsh'sche Probe. Die Arsenspiegel lösen sich leicht in einer Lösung von Natriumhypochlorit: $As_2 +$

¹⁾ Mit Königswasser, ebenso mit Salzsäure und chloresaurom Kalium, bildet sich Arsensäure, da ein Arsenpentachlorid, $AsCl_5$, nicht existenzfähig ist! Man kann annehmen, dass dasselbe im Moment seiner Bildung mit Wasser sich unlagert zu Arsensäure und Salzsäure: $AsCl_5 + 4 H_2O = AsO_4H_3 + 5 ClH$.

²⁾ Reinen Arsenwasserstoff erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf Arsenzink: $As_2Zn_3 + 6 ClH = 2 AsH_3 + 3 ZnCl_2$.

³⁾ Eine quantitative Verflüchtigung von Arsen als Arsenwasserstoff lässt sich herbeiführen, wenn man, bevor alles Zink in der Salzsäure gelöst ist, etwas arsenfreies Zinnchlorür und nachher einen Tropfen verdünnten Platinchlorids zufügt; F. W. S.

$3 \text{ClONa} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{ClNa}$; verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Arsenrioxyd: $\text{As}_2 + 2\text{NO}_3\text{H} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; letzteres wird beim Versetzen mit Silbernitrat und Behauchen mit Ammoniak gelb durch Bildung von arsenigsauerm Silber, $\text{As}(\text{OAg})_3$; *Unterschied vom Antimonwasserstoff.*¹⁾

Von den Oxyden des Arsens ist namentlich wichtig das **Arsenigsäureanhydrid**, As_2O_3 , *Arsenrioxyd*, [Acidum arsenicosum], welches beim Rösten arsenhaltiger Erze, wie Arsenkies, FeAsS , Arseneisen, FeAs_2 , als weisses, krystallines Pulver — »weisser Arsenik«, »Giftmehl« — gewonnen wird. Durch Umsublimiren in eisernen Cylindern resultirt es in Gestalt einer anfangs durchsichtigen, glasigen (amorphen), beim Aufbewahren aber porzellanartig (krystallin) werdenden Masse — »Arsenikglas«. Es sublimirt leicht, ohne vorher zu schmelzen.²⁾

¹⁾ Die auf gleiche Weise aus Antimonwasserstoff, SbH_3 , cf. pag. 265, erhaltenen »Antimonspiegel« sind glanzlos schwarz; verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Antimonrioxyd, Sb_2O_3 , welches beim Behandeln mit Silbernitrat und Ammoniak schwarzes feinvertheiltes Silber ausscheidet; Natriumhypochlorit wirkt auf dieselben nicht ein. Trockener Schwefelwasserstoff führt die Arsenpiegel in gelbes, leicht flüchtiges Arsentrisulfid, As_2S_3 , die Antimonspiegel jedoch in rothes resp. schwarzes Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , über; beim darauffolgenden Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff verschwindet das Schwefelantimon, da es sich mit dem Gase umsetzt: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl} = 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$, das Schwefelarsen dagegen bleibt unverändert. Sehr charakteristisch unterscheiden sich die beiden Wasserstoffverbindungen auch durch ihr Verhalten gegen Silberlösung: Aus concentrirtem Silbernitrat (1:1) fällt Arsenwasserstoff gelbes *Arsen Silber-Silbernitrat*, $\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{NO}_3 \text{Ag}$, das sich mit Wasser umsetzt zu metallischem Silber und arseniger Säure: $2[\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{NO}_3 \text{Ag}] + 3 \text{H}_2\text{O} = 12 \text{Ag} + 6 \text{NO}_3 \text{H} + \text{As}_2\text{O}_3$; Gutzeit'sche Reaction. In verdünnter Silberlösung entsteht deshalb mit Arsenwasserstoff, neben As_2O_3 , ein Niederschlag von Silber, während Antimonwasserstoff auch aus verdünnten Silberlösungen schwarzes *Antimon Silber*, SbAg_3 , ausfällt; der Antimonwasserstoff ist daher eine schwache Säure, cf. pag. 252, Anm. 4. — **Fester Arsenwasserstoff**, As_4H_2 , ein rothbraunes Pulver, bildet sich bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Arsenverbindungen in Gegenwart von Salpetersäure; zur Anstellung der Marsh'schen Probe darf demnach keine salpetersaure Lösung verwendet werden.

²⁾ Seine Dampfdichte entspricht der Formel, As_4O_6 .

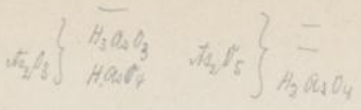
*As₂S₃ in Schmelzflammen bildet
Sb₂(NH₄)₂ Sb₂S₃.
Zerlegung nicht tief
As₂O₃ aufsteigt, jed. Körper
As₂S₃ zu Wasserstoff.*

In Wasser löst es sich nur schwierig¹⁾, und zwar das amorphe etwas besser, als das krystalline; die entstehende schwach saure Lösung enthält wahrscheinlich arsenige Säure, $\text{As}(\text{OH})_3$, welche in freiem Zustande unbekannt ist, da beim Verdunsten der wässerigen Lösung Arsen trioxyd hinterbleibt. Ziemlich leicht ist Arsen trioxyd löslich in heisser Salzsäure; beim Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt es in glänzenden Octaëdern. Krystalle der gleichen Form bilden sich durch rasches Abkühlen seiner Dämpfe, während durch langsames Abkühlen rhombische Prismen entstehen. Aus seiner salzsauren Lösung verflüchtigt sich beim Kochen *Arsen trichlorid*²⁾ AsCl_3 , welche Thatsache E. Fischer für eine quantitative Bestimmung des Arsens³⁾ verwerthete. Wird die stark salzsaure Lösung von Arsen trioxyd oder anderer Arsenverbindungen mit

¹⁾ Durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet sich das Arsen trioxyd, As_2O_3 , von der Arsensäure, As_2O_5 , die in Wasser leicht löslich ist. Ferner fällt Arsen trioxyd in neutraler Lösung gelbes arsenigsaures Silber, $\text{As}(\text{OAg})_3$, Arsensäure dagegen rothbraunes arsensaures Silber, $\text{As}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$. Arsen trioxyd entfärbt in schwach alkalischer Lösung (CO_2 NaH) Jod, Arsensäure aber setzt aus einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung Jod in Freiheit. Durch Schwefelwasserstoff wird die salzsaure Lösung von Arsen trioxyd schon in der Kälte sofort gelb gefällt, bei Arsensäure tritt nur in der Siedehitze sofortige Fällung ein. In alkalischer Lösung reducirt Arsen trioxyd Kupferoxydsalze zu rothem Kupferoxydul, Cu_2O , cf. pag. 104, und trockenes Arsen trioxyd liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat — bei Schwermetallarseniten ist noch ein Zusatz von calcinirter Soda nothwendig, F. W. S. — *Kakodyloxyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, von charakteristischem Geruch. Andererseits gibt die Arsensäure, analog der Phosphorsäure, mit Magnesiamixtur einen weissen krystallinen Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat, $\text{As}_2\text{O}_5\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und mit der salpetersauren Molybdänlösung eine gelbe Fällung von Ammoniumarsenmolybdat, $\text{As}_2\text{O}_5(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3$.

²⁾ Arsen trichlorid, AsCl_3 , eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, entsteht auch durch directe Vereinigung von Arsen mit Chlor.

³⁾ Enthält die Substanz Arsensäure, so reducirt man dieselbe nach E. Fischer vor der Destillation mittelst Eisenchlorür:
 $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HCl} (\text{gekocht}) = \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.



Zinnchlorür, $SnCl_2$, erwärmt, so scheidet sich braunschwarzes metallisches Arsen ab: Bettendorfsche Reaction; (Arzneibuch). In ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst sich Arsentrioxyd verhältniss-mässig leicht unter Bildung von *Alkalimetaarseniten*, AsO_2R .¹⁾ Die *Arsenite* der übrigen Metalle, welche in Wasser schwer resp. unlöslich sind, leiten sich dagegen von der *orthoarsenigen Säure*, $As(OH)_3$, ab; z. B. $As(OAg)_3$, *Silberarsenit*, AsO_3CuH , *Cupriarsenit*, Scheele'sches Grün.²⁾ Arsentrioxyd ist ein starkes Gift; als Gegen-mittel dient frisch gefälltes Eisenhydroxyd — aus Liquor ferri sulfur. oxydat. und Magnes. ust. — da das-selbe mit Arsentrioxyd eine unlösliche Verbindung von basischem Ferriarsenit, $Fe_4(OH)_5O_5As$ ³⁾, eingeht. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, führen das Arsentrioxyd über in **Arsensäure**, AsO_4H_3 ; die gleiche Umwandlung bewirkt Jod in schwach alkalischer Lösung: *Titration der arsenigen Säure*.⁴⁾ Die Arsen-

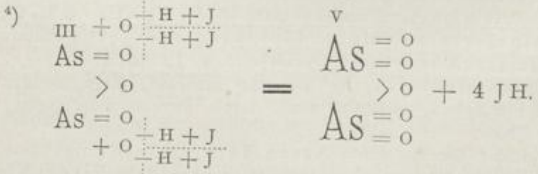
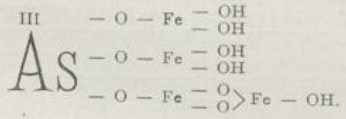
H_2AsO_3

1) So ist die Fowler'sche Lösung [Liquor Kalii arsenicosi], eine Auflösung von Kaliummetaarsenit, AsO_2K .

$Cu(OAsO_2)_2$
Cupriarsenit — Cupriarsenit
 $Cu(AsO_2)_2 + Cu(OH)_2$

2) Das Scheele'sche Grün scheidet sich ab aus Kupfervitriol-lösung beim Versetzen mit Fowler'scher Lösung: $AsO_2K + SO_4Cu + H_2O = AsO_3CuH + SO_4KH$. Alkalilaugen lösen dasselbe zu einer blauen Flüssigkeit, z. B. AsO_3CuK , die beim Erwärmen rothes Cu_2O ausfallen lässt. Das »Schweinfurter Grün« ist ein Doppelsalz, $AsO_3CuH \cdot (C_2H_3O_2)_2Cu$; auch dieses löst sich in Alkalien mit blauer Farbe!

3) Wahrscheinlich:



Das der Flüssigkeit zugesetzte Natriumbicarbonat, welches derselben schwach alkalische Reaction verleiht, hat den Zweck, die

säure, welche ganz analog der Orthophosphorsäure constituirt ist¹⁾, krystallisirt als $2 \text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rhombisch und liefert auf 140 bis 180° erhitzt, **Pyroarsensäure**, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, die bei 200° in **Metaarsensäure**, AsO_3H , übergeht. Bei Rothgluth verliert auch die letztere Säure ihr Wasser und hinterlässt **Arsenpentoxyd**, As_2O_5 , eine weisse poröse Masse: $2 \text{AsO}_3\text{H} = \text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ueber dem Bunsen-Brenner oder dem Gebläse schmilzt Arsenpentoxyd zu einer zähen, goldgelben Flüssigkeit, die zu einer glasigen, beim Liegen opalartig werdenden Masse von **Arsentetroxyd**, As_2O_4 , erstarrt; erst bei sehr heftigem Glühen verflüchtigt sich letzteres unter Zerfall in Trioxyd und Sauerstoff; F. W. S.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer mit Salzsäure angesäuerten²⁾ Lösung von Arsenitrioxyd sofort gelbes **Arsensulfür**, As_2S_3 , **Arsentrisulfid**, unlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Dasselbe löst sich in Schwefelalkalien zu **Sulfosalzen**; z. B. $\text{As}_2\text{S}_3 + 3 \text{SK}_2 = 2 \text{As}(\text{SK})_3$, *Kaliumsulfarsenit*³⁾; cf. pag. 86, Anm. 1.

entstehende Jodwasserstoffsäure, JH, sofort zu neutralisiren: $4 \text{CO}_3\text{NaH} + 4 \text{JH} = 4 \text{JNa} + 4 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Es ist diese Neutralisation nothwendig, weil umgekehrt in saurer Lösung Arsensäure aus Jodwasserstoff Jod frei macht! Als Titerflüssigkeit verwendet man $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, als Indicator Stärkelösung, die von überschüssigem Jod blau gefärbt wird. Wie aus dem Schema hervorgeht, entspricht $1 \text{As}_2\text{O}_3 : 2 \text{O} : 4 \text{J}$.

¹⁾ Die Salze der Arsensäure, die *Arsenate* sind isomorph den entsprechenden *Phosphaten*; durch Vergleichung dieser Salze wurde Mitscherlich zur Entdeckung des Isomorphismus geführt.

²⁾ Eine wässerige Lösung von arseniger Säure wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure Schwefelarsen niederfallen lässt. Bemerkenswerther Weise bewirken auch Neutralsalze, wie NaCl, eine Fällung des As_2S_3 ; F. W. S.

³⁾ Die Löslichkeit in Schwefelammon unterscheidet das Arsenitrisulfid, wie das Arsenpentasulfid vom HgS , Ag_2S , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS ; die Unlöslichkeit derselben in concentrirter Salzsäure bietet eine Trennung dar vom SnS und SnS_2 , Sb_2S_3 und Sb_2S_5 , welche letztere in concentrirter Salzsäure löslich sind. In gelbem, also mehrfach Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, löst sich Arsenitrisulfid zu *Ammoniumsulfarsenat*, $\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_3$, aus welchem beim Ansäuern Arsenpentasulfid gefällt wird: Umwandlung des Trisulfides in das Pentasulfid! In ätzenden Alkalien oder in Ammoniak löst sich das Arsenitrisulfid zu

Arsensulfid, As_2S_5 , *Arsenpentasulfid* wird dagegen aus Arsensäure-Lösung nur in der Siedehitze abgeschieden¹⁾; mit Schwefelalkalien liefert dasselbe die *Sulfarsenate*, AsS_4R_3 ; z. B. $As_2S_5 + 3SK_2 = 2AsS_4K_3$, *Kaliumsulfarsenat*. Beim Ansäuern der Lösungen dieser Sulfosalze werden die entsprechenden Sulfide wieder ausgefällt: $2As(SK)_3 + 6ClH = As_2S_3 + 6ClK + 3SH_2$; $2AsS_4K_3 + 6ClH = As_2S_5 + 6ClK + 3SH_2$.

Wie das Arsen zeigt auch dessen Atom-Analogon, das

Antimon

Sb = 120.0

theils metalloiden, theils metallischen Habitus, nur dass beim Antimon, gemäss seinem höheren Atomgewicht, der Metallcharakter noch mehr hervortritt als beim Arsen; cf. pag. 31. In der Natur findet sich das Antimon, Stibium, selten gediegen, meist als Grauspiessglanz: Sb_2S_3 ; dann kommt es, fast immer von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zur Darstellung röstet man den Grauspiessglanz: $Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2$, und glüht das entstandene Antimonoxyd mit Kohle: $Sb_2O_3 + 3C = Sb_2 + 3CO$; man kann auch den Grauspiessglanz mit metallischem Eisen erhitzen: $Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS$. Antimon ist ein silberweisses, sehr sprödes, bei 430^0 schmelzendes Metall; cf. pag. 31, Anm. 2; es krystallisirt in Rhomboedern; spec. Gew. 6.71. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit weissem, geruchlosem Rauch (Sb_2O_3), und

einem Gemenge von *sulfarsenigsaurem* mit *metarsenigsaurem Salz*, z. B. $As_2S_3 + 4KOH = As(SK)_3 + AsO_2K + 2H_2O$, das Arsenpentasulfid zu einem Gemenge von *sulfarsensaurem* mit *arsensaurem Salz*, z. B. $4As_2S_5 + 24KOH = 5AsS_4K_3 + 3AsO_4K_3 + 12H_2O$.

¹⁾ Vgl. pag. 261, Anm. 1. — In der Kälte wird Arsensäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt: *Trennung von Arsen und Antimon* nach Bunsen, indem Antimonsäure unter denselben Bedingungen einen Niederschlag von Sb_2S_5 ergibt. Erst bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Arsensäurelösung findet allmählich Abscheidung von milchigem Schwefel, sowie Reduction zu arseniger Säure statt, und dann natürlich Fällung von As_2S_3 : $AsO_4H_3 + H_2S = AsO_3H_3 + H_2O + S$; $2AsO_3H_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$.

bläulicher Flamme. Es verbindet sich direct mit den Halogenen und verhält sich gegen Salz- resp. Schwefelsäure, wie Arsen; Salpetersäure oxydirt es je nach Concentration zu Antimonoxyd, Sb_2O_3 , resp. Metaantimonensäure, SbO_3H ; Königswasser löst es zu Antimontrichlorid, $SbCl_3$, resp. -pentachlorid, $SbCl_5$.

Antimonwasserstoff, SbH_3 ,¹⁾ wird analog der entsprechenden Arsenverbindung erhalten und bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches mit grünlich weisser Flamme zu Antimontrioxyd und Wasser verbrennt; beim Erhitzen zerfällt er in Antimon und Wasserstoff; cf. pag. 260, Anm. 1.

Beim Kochen von Grauspiessglanz, Sb_2S_3 , mit concentrirter Salzsäure geht **Antimonchlorür**, $SbCl_3$, *Antimontrichlorid*, in Lösung: $Sb_2S_3 + 6 ClH = 2 SbCl_3 + 3 H_2S$; die Lösung wird eingedampft und destillirt. Das Antimonchlorür ist eine farblose krystalline, zerfliessliche, weiche Masse, Butyrum Antimonii; Schmelzp. 73^0 , Siedep. 223^0 . In Salzsäure-haltigem Wasser löst es sich ohne Zersetzung — Liquor Stibii chlorati, durch Wasser allein wird es zersetzt unter Abscheidung eines weissen Niederschlags, dem Algarothpulver, $Sb_4O_5Cl_2 = Sb_2O_3 \cdot 2 SbOCl$. Wird letzteres mit Sodaauslösung erwärmt, dann resultirt reines **Antimonoxyd**, Sb_2O_3 , *Antimonigsäureanhydrid*, ein weisses krystallines Pulver, welches auch beim Verbrennen von Antimon oder durch Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure gebildet wird.²⁾ In Weinsteinlösung löst es sich beim Kochen zu **Brechweinstein**, $2 C_4H_4O_6(SbO)K \cdot H_2O$, *Kaliumantimonyltartrat* [Tartarus stibiatus], weisse, rhombische, in Wasser lösliche Krystalle, die an der Luft verwittern.³⁾ Alkalien lösen das Antimon-

¹⁾ Wegen der Fähigkeit zur Bildung des flüchtigen Hydrärs, SbH_3 , gehört Antimon zu den Metalloiden; cf. pag. 31.

²⁾ Wie das Arsentriloxyd, As_2O_3 , krystallisirt das Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , sowohl in regulären Octaëdern, als auch in rhombischen Prismen; Isodimorphie. Seine Dampfdichte entspricht ebenfalls der Formel, Sb_4O_6 ; cf. pag. 260, Anm. 2.

³⁾ Wie alle basischen Antimonosalze enthält auch der Brechweinstein die einwerthige Gruppe »Sb O, Antimonyl«. Die Löslichkeit des Brechweinsteins in Wasser erklärt die Eigenschaft

*ein basyl, kleine
Antimontrichlorid*

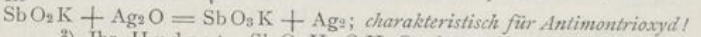
$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_3$ } H_2SbO_3
 $\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_3$ } H_2SbO_2
 $\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5$ } H_2SbO_4
 $\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5$ } $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$
 $\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5$ } H_2SbO_4
 $\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5$ } $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ } $\text{K}_2\text{H}_2\text{SbO}_7$
 - 266
 $\frac{1}{2} = 0$
 Antimonmetantimoniat.
 Anorganische Chemie.

oxyd zu *Alkalimetaantimoniten*, SbO_2R , indem ersteres neben seinen schwach basischen, noch schwach saure Eigenschaften besitzt.¹⁾

Heisse concentrirte Salpetersäure führt Antimon über in *Metaantimonsäure*, SbO_3H , ein weisses, in Wasser und Salpetersäure unlösliches Pulver.²⁾ Dieses geht mit concentrirter Salzsäure in Lösung; letztere enthält *Antimonchlorid*, SbCl_5 , *Antimonpentachlorid*,³⁾ das durch viel Wasser in Salzsäure und *Pyroantimonsäure*, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$,⁴⁾ zerlegt wird: $2 \text{SbCl}_5 + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4 + 10 \text{ClH}$. Beide Säuren verlieren bei 275° Wasser und hinterlassen *Antimonsäureanhydrid*, Sb_2O_5 , *Antimonpentoxyd*, eine gelbe amorphe Masse.⁵⁾ Durch starkes Glühen verwandelt sich das Pentoxyd in gelblich weisses *Antimontetroxyd*, Sb_2O_4 .⁶⁾

der Weinsäure, die Fällung basischer Antimonsalze durch Wasser zu verhindern; *Unterschied von Bi*.

¹⁾ Doch ist das Antimontrioxyd eine schwächere Säure als das Arsenioxyd, da es in Alkalicarbonaten kaum löslich ist. Sodalösung fällt nämlich aus Antimonchlorür *metaantimonige Säure*, $\text{SbO} \cdot \text{OH}$, welche beim Kochen in das Oxyd Sb_2O_3 übergeht und in Alkalien sich ebenfalls zu *Alkalimetaantimoniten* löst. Versetzt man die Lösung der *Alkalimetaantimonite* mit Silbernitrat, so wird schwarzes metallisches Silber gefällt:
 $\text{III} \quad \text{V}$



²⁾ Ihr Hydrat, $\text{SbO}_3\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kann als Monohydrat der Orthoantimonsäure, $\text{SbO}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aufgefasst werden.

³⁾ Antimonpentachlorid wird durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf *Sb* oder *SbCl}_3* dargestellt und bildet eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit; Schmelzp. -6° ; beim Erhitzen dissociirt es in *SbCl}_5* und *Cl}_2*.

⁴⁾ Die Alkalisalze der Pyroantimonsäure entstehen beim Schmelzen von Metaantimonsäure mit ätzenden Alkalien im Silbertiegel. Unter Anwendung von Aetznatron bildet sich pyroantimonsaures Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, das beim Behandeln mit Wasser in *saures pyroantimonsaures Natrium*, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, welches in verdünntem Alkohol unlöslich ist, übergeht: $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 + 2 \text{NaOH}$; *Trennung des Sb vom Sn*, cf. pag. 96 und pag. 220, Anm. 2.

⁵⁾ Antimonpentoxyd und die Antimonsäuren lösen sich in Salzsäure zu *SbCl}_5*; fügt man zu dieser Lösung Jodkalium, so scheidet sich Jod aus: $\text{SbCl}_5 + 2 \text{KJ} = \text{SbCl}_3 + \text{J}_2 + 2 \text{ClK}$; charakteristisch für Antimonsäure!

⁶⁾ Da Antimontetroxyd feuerbeständig ist, benützt Bunsen

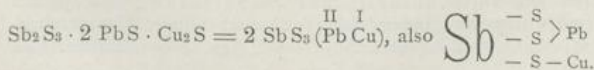
Aus Antimonchlorürlösung fällt Schwefelwasserstoff amorphes, orangerotes **Antimonsulfür**, Sb_2S_3 , *Antimontrisulfid*, löslich in Schwefelalkalien zu Sulfantimoniten resp. -antimonaten und in concentrirter Salzsäure zu $SbCl_3$.¹⁾ Geschmolzen, erstarrt es zu einer dem natürlichen Grauspiessglanz ähnlichen Masse. Das graue, leicht schmelzende strahlig-krySTALLINE Spiessglanz-Erz wird technisch durch »Aussaigern« von der Gangart getrennt, wodurch man das Antimonium crudum, [Stibium sulfuratum nigrum], Sb_2S_3 , erhält. Es bildet einen Bestandtheil vieler Mineralien, wie der »Fahlerze«, »Rothgültigerze«, »Bournonite«²⁾ etc. Rothspiessglanz ist Sb_2S_2O ; künstlich dargestellt nennt man ihn Antimonzinner.³⁾

In Antimonsäurelösungen erzeugt Schwefelwasserstoff gleichfalls einen orangerothern Niederschlag, jedoch von **Antimonsulfid**, Sb_2S_5 , *Antimonpentasulfid*, Goldschwefel [Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii]. Gewöhnlich

die Bildung dieser Substanz zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons.

¹⁾ Die Löslichkeit des Antimontrisulfids in Schwefelammon unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des *Hg*, *Ag*, *Pb*, *Bi*, *Cu*, *Cd*, die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure von den Sulfiden des *As*. — In einfach Schwefelalkalien löst sich Antimontrisulfid zu *Alkalisulfantimoniten*, $Sb(SR)_3$, in mehrfach Schwefelalkalien zu *Alkalisulfantimonaten*, Sb_4R_3 ; *Analogie mit As_2S_3* ; cf. pag. 263, Anm. 3.

²⁾ Die genannten Mineralien können als Sulfantimonite betrachtet werden; die Fahlerze entsprechen der allgemeinen Formel: $Sb_2S_7R_4 = Sb_2S_3 \cdot 4RS$, wo $R = Fe, Zn, Hg$, resp. der Formel: $Sb_2S_7R_8 = Sb_2S_3 \cdot 4R_2S$, wo $R = Cu, Ag$ ist; ferner wird in vielen Fahlerzen das Antimon theilweise durch Arsen vertreten; cf. pag. 100, Anm. 3. Dies wiederholt sich bei den Rothgültigerzen, $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ resp. $As_2S_3 \cdot 3Ag_2S$, cf. pag. 112. Bournonit ist



³⁾ Ein durch Kochen von Grauspiessglanz mit Sodalösung dargestelltes Gemenge von Sb_2S_3 mit Sb_2O_3 war als Kermes minerale officinell.

wird es dargestellt durch Zersetzen des Schlippe'schen Salzes,¹⁾ $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, mit Säuren. Antimonpentasulfid ist löslich in Schwefelalkalien zu *Sulfantimonaten*, SbS_4R_3 ,²⁾ und in concentrirter Salzsäure zu SbCl_3 .³⁾ Behandelt man die salzsaure Lösung, nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs, im Platinschälchen mit Zink, dann scheidet sich das Antimon als ein am Platin festhaftender, schwarzer Ueberzug auf dem Platin ab; *Nachweis des Antimons*.⁴⁾ Mit Soda auf Kohle geben die Antimonverbindungen vor dem Löthrohr spröde Metallkörner, neben einem weissen Beschlag (Sb_2O_4) und geruchlosem Rauch (Sb_2O_3); *Probe auf Sb*.

Wismuth.

Bi = 207.5.

Das Wismuth, Bismuthum, findet sich gediegen im Granit und Gneis, sowie im Uebergangsgebirge; ferner kommt es vor als Wismuthocker, Bi_2O_3 , Wismuthglanz, Bi_2S_3 , selten als Tetradymit, $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{Te}_3$. Es ist ein röthlich weisses, sehr sprödes, in Rhomboëdern krystallisirendes Metall;⁵⁾ spec. Gew. 9.9; Schmelzp.

¹⁾ Nach Mitscherlich erhält man dies *sulfantimonsaure Natrium*, $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, *Natriumsulfantimonat*, durch Kochen von Grauspiessglanz mit Schwefel, kohlen-saurem Natrium und Aetzkalk.

²⁾ Im Allgemeinen zeigen also die Sulfide des Antimons das gleiche Verhalten, wie die Sulfide des Arsens; sie unterscheiden sich jedoch von letzteren durch ihre Löslichkeit in concentrirter Salzsäure; cf. Anm. I, vorige Seite.

³⁾ Die Reaction verläuft nach den Gleichungen: I. Sb_2S_5 (beim Kochen mit Salzsäure) = $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$, II. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{ClH} = 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$; es findet demnach zunächst eine Spaltung in Schwefel und Trisulfid statt, welches letztere in der Säure sich löst zu Trichlorid.

⁴⁾ Cf. pag. 221 f. Verdünnte Salpetersäure bringt den schwarzen Ueberzug zum Verschwinden: $\text{Sb}_2 + 2 \text{NO}_3\text{H} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; beim Betupfen mit ammoniakalischer Silberlösung tritt jedoch wieder **Schwärzung** ein, indem fein vertheiltes Silber schwarz abgetrennt wird: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2 \text{Ag}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2 \text{Ag}_2$. *Sehr charakteristisch für Antimon!*

⁵⁾ Das gediegene Wismuth wird von der begleitenden Gangart durch Ausschmelzen — »Absaigerung« — getrennt. Die Wismuth-erze werden ähnlich verarbeitet, wie die Antimonerze.

*Sb₂S₅ zu Sb₂S₃ führt
in HCl trübf.*

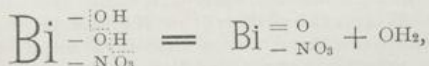
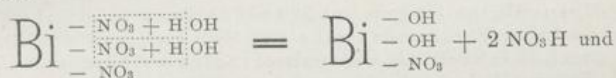
267^{0.1)} Es verdampft gegen 1300⁰. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu **Wismuthoxyd**,²⁾ Bi₂O₃, ein gelbes Pulver, welches im Gegensatz zu den anderen Trioxyden der Reihe, cf. pag. 252, Anm. 4, nur noch basische Eigenschaften besitzt. Salpetersäure löst³⁾ Wismuth zu **salpetersaurem Wismuth**, Bi(NO₃)₃, *Wismuthnitrat*, das mit 5 H₂O grosse durchsichtige Tafeln bildet. In wenig Wasser ist es ohne Veränderung löslich, mit mehr Wasser entsteht jedoch ein weisser, pulveriger Niederschlag von *basischem Wismuthnitrat*, Bi(OH)₂NO₃ resp. BiO·NO₃ [Bismuthum subnitricum], Magisterium Bismuthi.⁴⁾ Das *basische Wismuthnitrat* ist, ebenso wie die andern basischen Wismuthsalze, unlöslich in Weinsäure; *Unterschied von den basischen Antimonsalzen*; cf. pag. 265, Anm. 3.

¹⁾ Beim Erstarren dehnt sich das geschmolzene Wismuth stark aus. — Die Legirungen des Wismuths besitzen eine auffallend leichte Schmelzbarkeit; das Metall von Rose (1 Blei, 1 Zinn, 2 Wismuth) schmilzt z. B. bei 94⁰; über das Wood'sche Metall vgl. pag. 155, Anm. 3.

²⁾ Alkalilaugen, sowie Ammoniak fallen aus Wismuthlösungen das weisse, pulverige Metahydrat, BiO(OH), welches im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich ist!

³⁾ Wismuth ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, dagegen löst es sich in heisser concentrirter Schwefelsäure zu *Wismuthsulfat*, Bi₂(SO₄)₃, ferner in *Königswasser* zu *Wismuthchlorid*, BiCl₃.

⁴⁾ Bei der Ausfällung des Bismuthum subnitricum durch Wasser:



bleibt übrigens stets ein Theil des Wismuths als saures Salz gelöst. Die Fällung ist nur quantitativ, wenn die möglichst neutrale Nitratlösung mit verdünnter Kochsalzlösung versetzt wird, wobei sich Wismuthoxychlorid, BiOCl, *Bismuthylchlorid*, abscheidet, denn: Bi(NO₃)₃ + 3 NaCl = BiCl₃ + 3 NO₃Na und BiCl₃ + H₂O = BiOCl + 2 HCl. Natürlicherweise fällt Wismuthoxychlorid auch quantitativ bei starkem Verdünnen einer möglichst neutralen Wismuthchloridlösung.

Schwefelwasserstoff erzeugt in schwach sauren Wismuthsalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von **Schwefelwismuth**, Bi_2S_3 , *Wismuthsulfid*, unlöslich in Schwefelalkalien, löslich in warmer, verdünnter Salpetersäure.¹⁾

Alkalische Zinnchlorürlösung fällt aus Wismuthsalzlösungen schwarzes **Wismuthoxydul**, BiO ; *sehr charakteristisch für Wismuth*;²⁾ cf. pag. 217, Anm. 1.

Alle Wismuthverbindungen geben mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr spröde Metallkörner nebst einem gelben — in der Hitze dunkelgelben — Beschlag (Bi_2O_3); *Probe auf Bi*.

Der VI. Gruppe gehören an:

2. Sauerstoff,
3. Schwefel,
4. Chrom
5. Selen,
6. Molybdän,
7. Tellur,
10. Wolfram,
12. Uran.³⁾

Das typische Element, der Sauerstoff, und die Elemente der unpaaren Reihen, der Schwefel,

¹⁾ Die Unlöslichkeit des Schwefelwismuths in Schwefelammon unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des *As*, *Sb*, *Sn*, die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure vom *HgS*.

²⁾ Zum *Nachweis des Wismuths* suspendirt man am besten das frisch gefällte Wismuthhydroxyd in Natronlauge und fügt einen Tropfen Zinnchlorür hinzu; das weisse Hydroxyd verwandelt sich beim Schütteln sofort in schwarzes Wismuthoxydul, F. W. S. — Ausser dem *BiO* und *Bi_2O_3* kennt man noch ein *Wismuthtetraoxyd*, Bi_2O_4 , und ein *Wismuthpentoxyd*, Bi_2O_5 ; cf. pag. 229, Anm. 3. Das Pentoxyd entsteht beim Erhitzen der Wismuthsäure, BiO_2H , auf 130° . Diese erhält man beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge in Form eines rothen Pulvers. Die letzteren Verbindungen sind beweisend für die Pentavalenz des Wismuths und dessen Zugehörigkeit zur V. Gruppe des Systems.

³⁾ Vgl. pag. 37 Anm. 1.