ERSTER THEIL.

METALLOIDE.

Die Elemente theilt man gewöhnlich in zwei Gruppen ein, von welchen die eine die Metalloide oder Ametalle, die andere die Metalle umfasst. Eintheilung der Grundstoffe in Metalloide und Metalle.

Zu den ersteren zählt man alle diejenigen Grundstoffe, welchen die charakteristischen Merkmale der Metalle abgehen. Die vorzugsweise charakteristischen Merkmale der Metalle aber sind: ein eigenthümlicher Glanz (Metallglanz), wie ihn z. B. Silber und Gold zeigen, Undurchsichtigkeit, und die Fähigkeit, Wärme und Elektricität gut zu leiten.

Zu den Metalloiden oder Ametallen (von α privativ.) zählt man folgende Grundstoffe:

Sauerstoff	Antimon
Wasserstoff	Chlor
Stickstoff	Brom
Schwefel	Jod
Selen	Fluor
Tellur	Kohlenstoff
Phosphor	Bor
Arsen	Silicium.

Die Eintheilung in Metalloide und Metalle ist keine streng wissenschaftliche, weil scharfe Unterschiede zwischen beiden Gruppen keineswegs überall bestehen, vielmehr einzelne Grundstoffe vermöge ihrer Eigenschaften ebenso gut zu den Metalloiden gezählt werden können, wie zu den Metallen, sie ist ausserdem eine sehr schwankende, weil sie auf keinem klaren Principe, sondern auf mehr äusserlichen und wenig constanten Merkmalen fusst, demungeachtet aber folgen wir ihr in diesem Buche, da die Zeit für ein rationelles Eintheilungsprincip uns noch nicht gekommen scheint, und diese Eintheilung bisher immer noch die ganz allgemein übliche ist.

Sauerstoff. *Oxygenium.*

Symbol O. Aeq. 8 (H = 1). Specif. Gewicht = 1,1056 (atmosph. Luft = 1). Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0^0 und 760 Mm. Luftdruck wiegen 1,43028 Grm.

Der Sauerstoff ist ein luftförmiger Körper, d. h. ein Gas, und zwar ein permanentes Gas, ein solches, welches bisher noch nicht flüssig oder fest gemacht, verdichtet werden konnte. Die äusseren Eigenschaften des Eigenschaften.

Permanentes farb-, geruch- und geschmackloses Gas.

Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres specifisches Gewicht wie diese; denn setzen wir das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,1056. Auch sein Lichtbrechungsvermögen ist geringer als das der atmosphärischen Luft, und verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,86161 zu 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äusseren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äusseren Sinne wirken. Davon, dass zwei dieser Flasche Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maasse, als die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleergepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, und ohne dass daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig, wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare Körper brennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzererZeit und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

So wenig sich der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch seine äusseren Charaktere unterscheidet, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen nämlich darin viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwickelung, wie in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspahn bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von Statten, und der Spahn wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Spahn wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, dass er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, und bringt ihn dann wieder in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Aehnlich verhält sich ein Kerzchen, welches man angezündet an einem am Ende umgebogenen Drahte in die Flasche senkt; es verbrennt mit glänzendem Lichte und wird sehr rasch verzehrt. Bläst man es aus und führt es dann rasch wieder in die Flasche ein, so entflammt es sich ebenfalls von selbst wieder. Jedermann kennt die charakteristische, an jedem angezündeten Schwefelfaden zu beobachtende blassblaue Flamme des brennenden Schwefels. Zündet man aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt man das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so ver-

brennt der Schwefel sehr rasch mit einer sehr schönen lasurblauen Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoffe mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht, oder nur bei sehr hoher Temperatur brennen. So z. B. Eisen. Wir können einen Eisendraht so lange wir wollen in eine Flamme halten und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine Uhrstahlfeder gehörig erhitzt in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen, indem das Ende des Drahtes oder der Stahlfeder zu einer glühenden Kugel schmilzt, die, wenn sie zu schwer wird, abfällt, während nun der übrige Draht fortfährt, weiter zu brennen u. s. f. — Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen,

Das Sauerstoffgas ist athembar, d. h. es kann ohne Nachtheil eingeathmet werden. Bringt man kleine Thiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so athmen sie darin gerade so, wie in gleich grossen mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wurde der Sauerstoff früher auch wohl Lebensluft genannt. Das Blut solcher Thiere findet man viel heller roth gefärbt. Sauerstoff ertheilt überhaupt dem Blute, auch wenn er damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe. es ist respirabel,

In Wasser ist der Sauerstoff sehr wenig löslich, und kann daher auch über Wasser aufgefangen und aufbewahrt werden. in Wasser kaum löslich.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist der verbreitetste unter den Grundstoffen auf der Erde und macht ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes der Erde aus. In freiem, d. h. unverbundenem Zustande findet er sich in der Natur nur in der atmosphärischen Luft, in der dem Gewichte nach 23 Proc. Sauerstoff enthalten sind. An andere Grundstoffe chemisch gebunden, ist er ein Bestandtheil aller Mineralien und Gebirgsarten und der meisten Thier- und Pflanzenstoffe. Vorkommen.

Darstellung. Um den Sauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, kann man mehrere Wege einschlagen, die aber alle darauf hinauslaufen, dass man gewissen Verbindungen des Sauerstoffs den letzteren durch Mittel entzieht, durch welche seine Affinität zu den an ihn gebundenen Elementen aufgehoben, überwunden wird. Darstellung

1. So erhält man reines Sauerstoffgas durch Glühen von rothem Quecksilberoxyd, welches dabei geradeauf in Quecksilber und Sauerstoff, seine beiden Bestandtheile, zerfällt. aus Quecksilberoxyd.

2. In reichlicherer Menge und weniger kostspielig erhält man Sauerstoff durch Glühen von Braunstein, einem in der Natur ziemlich häufig vorkommenden Minerale, welches eine Verbindung des Sauerstoffs mit einem Mangan genannten Metalle darstellt. In der Glühhitze gibt die- Aus Braunstein.

ses Mineral einen Theil seines Sauerstoffs aus, während ein anderer Theil an das Mangan gebunden bleibt. Man erhält daher nicht allen im Braunstein enthaltenen Sauerstoff, und überdies ist das auf diesem Wege dargestellte Sauerstoffgas auch nicht vollkommen rein, sondern enthält etwas eines fremden Gases, welches wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden, und welches davon herrührt, dass der Braunstein gewöhnlich mehr oder weniger mit einem Gesteine gemengt ist, welches beim Glühen Kohlensäure entwickelt. Auch durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure kann man Sauerstoff erhalten.

Aus chlorsaurem Kali.

3. Sehr rein und in grosser Menge erhält man das Sauerstoffgas durch Erhitzen von chlorsaurem Kali, einer Substanz, welche aus Sauerstoff, Chlor und Kalium besteht. Durch Erhitzen verliert dieser Körper allen in ihm enthaltenen Sauerstoff, dem Gewichte nach 39,16 Proc., und es bleibt eine Verbindung von Chlor und Kalium im Rückstande.

Aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure etc.

Endlich erhält man auch noch Sauerstoffgas durch Erhitzen von chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure, durch Erhitzen von Salpeter, durch Zersetzung von Schwefelsäure bei Rothgluth, endlich durch Glühen von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Verhalten zu anderen Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, das Fluor ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, jede Sauerstoffverbindung aber ein Oxyd. Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden; so das Mangan, welches sich in fünf Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden vermag, und so noch viele andere. Die verschiedenen Verbindungsverhältnisse eines Körpers mit Sauerstoff nennt man seine Oxydationsstufen.

Oxydation.

Oxydationsstufen.

Verbrennung und Verbrennungstheorie.

Der Act der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwickelung, d. h. von Feuererscheinung, begleitet, und heisst dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern, indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor in Sauerstoffgas verbrannt wird, so bildet sich eine weisse, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsproduct des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorsäure führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, und man sammelt die durch die Verbrennung gebildete Phosphorsäure und wägt sie ebenfalls, so findet man, dass die Phosphorsäure mehr

wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoffe, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Theil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche die Phosphorsäure gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, dass, wenn Eisendraht in Sauerstoffgas verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln, des Eisenoxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Factum, dass jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen, der Verbrennung des Oeles in unseren Lampen, des Talges und Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, weil die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen des Oeles, Talges, Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Producte, die Verbrennungsproducte, alle gasförmig sind und in die Luft, von der sie sich durch ihr äusseres Ansehen wenig unterscheiden, entweichen. Bringt man Vorrichtungen an, mittelst derer die gasförmigen Verbrennungsproducte unserer Brennmaterialien genau gesammelt und gewogen werden können, so findet man auch hier, dass die Verbrennungsproducte dem Gewichte nach so viel betragen, wie das Gewicht der brennbaren Bestandtheile der Brennmaterialien und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, und ebenso ist bei den verschiedenen Körpern auch die Temperatur, die Hitze, sehr verschieden, die in Folge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im Allgemeinen viel höher, wie die Entzündungstemperatur. Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist nach dem Obigen von der im Sauerstoffgase im Wesentlichen nicht verschieden, nur ist im letzteren der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwickelung glänzender und die Wärmeentwickelung stärker. Der Grund hiervon ist, weil die atmosphärische Luft kein reines Sauerstoffgas, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und einem Gase ist, welches die Verbrennung nicht unterhält und daher gewissermaassen als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mässigt.

Wenn man sagt: Verbrennung sei Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung, so bezieht sich das nur auf die Verbrennung im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft. Im weiteren Sinne ist Verbrennung: jede unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich gehende chemische Vereinigung zweier Körper überhaupt. Der Sauerstoff hat nämlich wohl vorzugsweise, aber nicht aus-

schliesslich die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen.

Wie nicht jede Verbrennung Oxydation ist, so ist auch nicht jede Oxydation Verbrennung. Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nämlich nicht immer unter Feuererscheinung, und ein und derselbe Körper kann sich damit bald unter solcher, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe bildet. Aehnlich verhält sich der Phosphor und andere Stoffe.

Grosse Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so grosser Wärmeentwickelung begleitet, dass durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Respirationsprocess der Thiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprocesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Thiere und des Menschen. Durch den Athmungsprocess wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeathmete Luft an das Blut einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt, und dafür aus dem letzteren Kohlensäure aufnimmt. Der Respirationsprocess ist sonach im Wesentlichen ein solcher, wodurch der atmosphärischen Luft Sauerstoff entzogen wird. Da nun der Sauerstoff für das Leben der Thiere unentbehrlich ist, und durch die Thiere nicht allein, sondern auch durch die unzähligen, in jedem Augenblicke des Tages auf der Erde vor sich gehenden Verbrennungsprocesse der Luft fort und fort Sauerstoff entzogen wird, so sollte man denken, es müsste die Sauerstoffverarmung und daher Luftverschlechterung mehr und mehr zunehmen, und endlich bis zu einem Punkte gedeihen, wo die Respiration gehindert würde. Wir werden später sehen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, und die Luft eine stets gleichbleibende Zusammensetzung zeigt, weil die Pflanzen zur Luft in einer Wechselbeziehung stehen, welche derjenigen der Thiere genau entgegengesetzt ist. Auch die Pflanzen athmen, auch sie nehmen Luft auf; während aber die Thiere aus letzterer einen Theil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden, und dafür Kohlensäure an die Luft abgeben, ist das Verhältniss bei den Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlensäure auf und geben an selbe Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaassen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Thiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde ums Jahr 1774 ungefähr gleichzeitig von Priestley in England und Scheele in Schweden entdeckt. Lavoisier bewies durch eine Reihe sehr ingeniöser und genauer Versuche, dass die Verbrennung der Körper in der Luft in der chemischen

Vereinigung derselben mit dem Sauerstoffe bestehe, und wurde so der Begründer der Verbrennungstheorie und des übrigens durch die Untersuchungen von Black u. a. bereits vorbereiteten sogenannten antiphlogistischen Systems, welches das phlogistische von Becher und Stahl stürzte. Diese beiden bedeutenden Chemiker und ihre Zeitgenossen hatten eine Ansicht von der Verbrennung, welche, obgleich mit den meisten damals bekannten Thatsachen in Harmonie, doch unrichtig war, indem sie, das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper nicht erkennend, das Phlogiston, eine hypothetische Materie, als einen Bestandtheil eines jeden Körpers annahmen, und die Verbrennung, das Feuer, durch das Entweichen dieses Phlogistons erklärten. Jeder Körper bestand nach der phlogistischen Theorie aus Phlogiston und einem sogenannten unverbrennlichen Radical. Indem er verbrannte, entwich sein Phlogiston, und das unverbrennliche Radical blieb zurück. Eisen bestand nach dieser Theorie aus Phlogiston und Eisenoxyd, Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure. Was uns sonach Verbrennungsproduct ist, war den Chemikern zur Zeit der phlogistischen Theorie Verbrennungsrückstand, und während die Körper durch die Verbrennung schwerer werden, nahmen sie an, ohne Rücksicht auf damit schon damals im Widerspruche stehende, freilich nur vereinzelte Beobachtungen und Ansichten von Jean Rey (1630), Robert Hooke (1665), Bayen (1774) und Anderen, dass sie leichter würden, indem sie einen Bestandtheil verlören, was nicht Wunder nehmen und ihnen nicht zum Vorwurf angerechnet werden kann, wenn man bedenkt, dass man vor Black und Lavoisier nur das zu wägen vermochte, was bei einer Verbrennung zurückblieb, d. h. was feuerbeständig war, demnach bei allen Verbrennungen, bei welchen gasförmige Verbindungen gebildet werden, den Körper wirklich leichter werden, wo nicht gar verschwinden sah. Die ganze Lehre von der Verbrennung, als eines Vorganges chemischer Vereinigung des Sauerstoffs mit dem brennenden Körper, legte Lavoisier im Jahre 1789, dem ersten Jahre der ersten französischen Revolution, in seinem *Traité élémentaire de chimie* nieder. Den Sauerstoff nannte er zuerst Oxygen oder Oxygenium, von *οξυς* und *γενναω*: Säure-erzeugender Stoff, indem er irrthümlich glaubte, dass nur der Sauerstoff die Fähigkeit besitze, Verbindungen zu bilden, deren allgemeinere Charaktere wir später näher auseinandersetzen werden, und die man Säuren, Acida, nennt.

Chemische Technik und Experimente.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwickelung aufsammeln und namentlich Sorge tragen, dass sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Aus diesem Grunde dürfen wir sie nicht in Gefässe leiten, in welchen sich atmosphärische Luft befindet. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Gefässe, aus welchen die Gasentwickelung stattfindet: die Entwickelungsgefässe, mittelst durchbohrter Körke mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer unteren

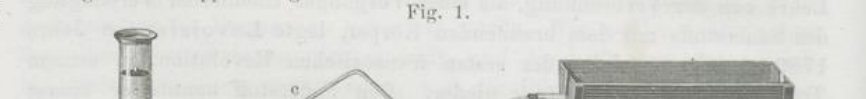
Aufsammlung von Gasen.

Mündung unter eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein muss, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die Sperrflüssigkeit, befindet sich am zweckmässigsten in einer sogenannten pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefässe von Blech, Glas, Porzellan, oder auch wohl mit Blei ausgelegtem Holze. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke. Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der aus Glas oder auch wohl Cautchouk bestehenden Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne, auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heisst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glascylinder, eine Flasche, oder eine sogenannte Gasglocke, welche natürlich mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Ueberlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Oeffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschliesst, und nun die Gefässe umgekehrt, am besten in der pneumatischen Wanne selbst, auf die Brücke der letzteren stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig genug ist, kann man die Füllung der Glascylinder und Flaschen auch so vornehmen, dass man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, in selber umstülpt und auf die Brücke bringt. Es versteht sich von selbst, dass die Brücke von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muss, denn ist dies nicht der Fall, und man hebt die Gefässe auf die Brücke, so tritt Luft ein, und die Sperrflüssigkeit fliesst zum Theil aus. Ist alles gut vorgekehrt, und die Gasentwickelung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Oeffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäss, steigt in selbem, vermöge des geringen specifischen Gewichtes, in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfliesst. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen lassen, und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient am zweckmässigsten der Apparat Fig. 1.

Fig. 1.



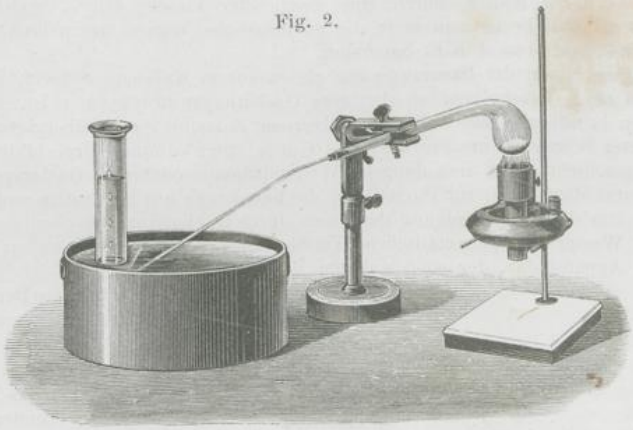
Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und verbindet das offene Ende derselben vermittelst eines luftdicht schliessenden durchbohrten Korks mit der doppelt tubulirten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliessenden durchbohrten Kork mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Röhre wird mittelst glühender Kohlen anfangs mässig, dann aber sehr stark erhitzt. Sowie die Zer-

setzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das freiwerdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glascylinder an. Auch kann man die Glasröhre, statt sie durch Kork mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

Wegen seines hohen Preises eignet sich das Quecksilberoxyd nicht zur Darstellung von grösseren Mengen Sauerstoffs, sondern dient meist nur zu Collegien-Experimenten. Zu solchen aber genügt eine Menge von 6 bis 8 Gran Quecksilberoxyd.

Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kali und bei den gegenwärtigen Preisen dieses im Handel vorkommenden Salzes ziemlich wohlfeil. Zur Darstellung in nicht zu grossem Maassstabe dient der Apparat Fig. 2, Aus chlorsaurem Kali;

Fig. 2.



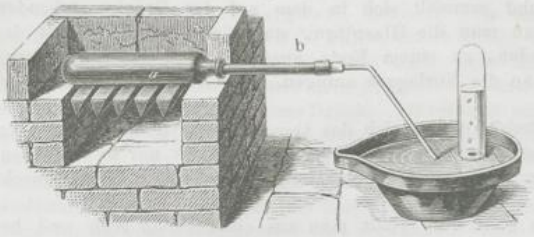
dessen Einrichtung nach Obigem ohne weitere Beschreibung verständlich ist. In die Retorte bringt man das Salz am zweckmässigsten mit dem gleichen Gewichte reinen Sandes innig gemengt, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmässiger stattfindet, und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte muss von schwer schmelzbarem Glase, oder vorher mit einem Thonkitte beschlagen sein. Die Erhitzung durch eine doppelte Weingeistlampe oder Gaslampe darf nur allmählich gesteigert, und muss, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemässigt werden. Braucht man sehr beträchtliche Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwickelungsgefäss sehr zweckmässig jene schmiedeeisernen Flaschen an, in denen das Quecksilber versandt wird. In die Oeffnung derselben befestigt man einen umgebogenen Flintenlauf, dessen anderes Ende an die Gasleitungsröhre luftdicht gepasst ist. Die schmiedeeiserne Flasche wird geneigt in einen Ofen gelegt und durch Kohlenfeuer erhitzt. Um Verkohlung des die Gasleitungsröhre verbindenden Korks zu verhüten, umgiebt man den Flintenlauf in der Nähe des Korks mit einem Tuche, welches man während der ganzen Dauer der Operation nass erhält.

Den Braunstein verwendet man gegenwärtig zur Darstellung des Sauerstoffgases nur noch, wenn es sich um eine sehr wohlfeile Darstellung grösserer Quantitäten handelt, und es auf vollkommene Reinheit desselben nicht ankommt. aus Braunstein.

Man nimmt dann die Entwickelung des Gases am zweckmässigsten in dem Apparate Fig. 3 (a. f. S.) vor.

Die schmiedeeiserne Flasche *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem Braunstein gefüllt, hierauf an selbe ein Flintenlauf, und an diesen das Gasleitungsrohr luftdicht angefügt. Das Erhitzen geschieht in einem gut ziehenden Ofen durch Kohlenfeuer, und das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sich entflammt. Will man das Gas frei von Kohlensäure erhalten, so muss man es durch eine zweihalsige Flasche leiten, welche Aetzkalilösung enthält, bevor man es in die pneumatische Wanne treten lässt. 3 Pfd. Braunstein geben etwa 4 K.F. Sauerstoff.

Fig. 3.



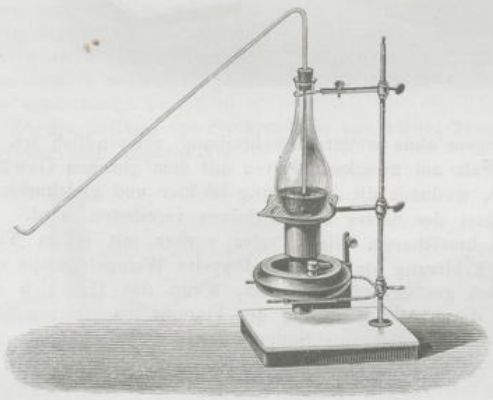
aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure,

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben, an den eine Gasleitungsröhre gepasst ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande, und übergiesst es mit concentrirter Schwefelsäure, so dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Das Erhitzen geschieht durch eine doppelte Weingeistlampe oder eine Gaslampe.

aus Braunstein und Schwefelsäure.

Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen. Fig. 4 stellt den Apparat dar, der einer näheren Beschreibung nicht bedarf.

Fig. 4.



Bei beiden Bereitungsweisen ist vorzugsweise darauf zu sehen, dass das Salz nicht zu trocken dem Boden des Kolbens anliegt, sondern mit der Schwefelsäure sehr gleichförmig zu einem dünnen Brei gemischt ist. Ist Ersteres der Fall, was bei Mangel an Achtsamkeit und bei dem leichten Zusammenbacken der gepulverten Entwickelungsmaterialien leicht geschieht, so springen beim Erhitzen über freiem Feuer fast unfehlbar die Kolben, und die Operation ist verdorben.

Die Gewinnung des Sauerstoffgases in ganz grossartigem Maassstabe nach den vorhin beschriebenen Methoden würde immerhin ziemlich theuer sein; man hat in jüngster Zeit für solche Fälle die Schwefelsäure empfohlen, welche bei Rothgluth in schweflige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. Man lässt rohe Schwefelsäure durch ein ωförmiges Rohr in eine etwa 5 Liter fassende, mit Ziegelstücken angefüllte Retorte, die zum Rothglühen erhitzt ist, treten, und leitet die ausströmenden Gase durch eine Kühlröhre zur Verdichtung des Wassers, durch einen mit verdünnter Kalilösung gefüllten Waschapparat zur Beseitigung der schwefligen Säure, und von da in ein Gasometer.

Bei allen diesen Darstellungen des Sauerstoffgases, so wie bei allen Gasentwickelungen überhaupt hat man stets dahin zu sehen, dass die Apparate luftdicht schliessen, d. h. dass da, wo ein Theil des Apparates an einen anderen mittelst durchbohrter Körke oder mittelst Röhren von Cautchouk angefügt ist, dies in einer Weise geschehen ist, dass ein vollkommen luftdichter Verschluss stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schliessenden Stellen, und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus, und kann daher nicht aufgesammelt werden. Den guten Verschluss erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Körke, durch zweckmässige Anpassung der Cautchoukröhren, oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwickelung selbst schreitet, ist es zweckmässig, sich von dem guten Verschluss zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, dass man, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt ist, und die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eintaucht, das Gasentwickelungsgefäss ganz gelinde erwärmt. Schliesst der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmässiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgedehnt und dadurch zum Theil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmählich das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf, und behält einen höheren Stand, indem nämlich im Apparate durch Austreibung eines Theils der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist. Treten bei gelindem Erwärmen der Entwickelungsgefässe aus der Gasleitungsröhre keine Gasblasen aus, und bleibt nach demselben der Stand des Wassers ausserhalb und innerhalb der Gasleitungsröhre gleich, so schliesst der Apparat nicht, und es muss nachgeholfen werden. Luftdichter Verschluss.

Die gewöhnliche Aufbewahrung geringerer Gasvolumina, die bald verbraucht werden sollen, besteht bei Glascylindern in folgender Manipulation. Ist der auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende Glascylinder mit Gas gefüllt, so bringt man eine Untertasse, oder eine flache Porzellanschale, in die pneumatische Wanne, zieht den Cylinder, ohne ihn aus dem Wasser herauszuheben, von der Brücke weg, drückt ihn an die Untertasse mit der Mündung nach abwärts an, und hebt ihn so perpendiculär aus dem Wasser der Wanne. Das in der Tasse zurückbleibende Wasser schliesst, wie Fig. 5 zeigt, die Mündung des Cylinders von der atmosphärischen Luft ab. Sind Flaschen mit Gas zu füllen, und dasselbe aufzubewahren, so zieht man sie in dem Maasse, als sie gefüllt sind, von der Brücke der pneumatischen Wanne, ohne ihre Stellung zu ändern, verkorkt sie mit der Mündung nach unten, unter Wasser, hebt sie hierauf heraus und stellt sie in Gefässe, welche so weit mit Wasser gefüllt und tief genug sind, um die Mündung von der Luft abzusperren. Fig. 6 macht die Art der Aufbewahrung von Gasen in Flaschen deutlich. Aufbewahrung von Gasen.

Fig. 5.

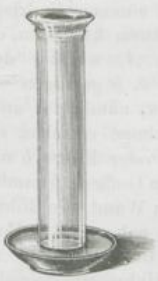


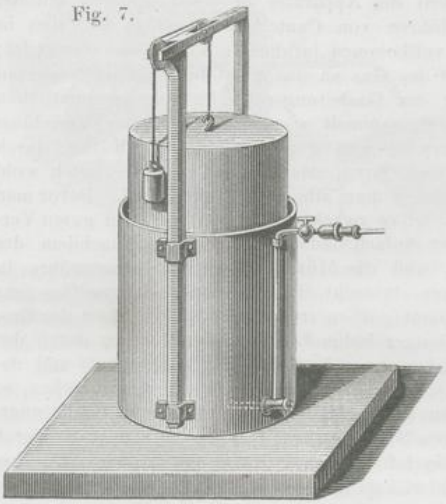
Fig. 6.

Um grössere Gasvolumina, welche einige Zeit aufbewahrt werden sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem constanten Strome ausströmen lassen will, aufzusammeln, wendet man die Gasometer oder besser Gasbehälter an. Eine sehr einfache, billige und zweckmässige Vorrichtung dieser Art ist in Fig. 7 (a. f. S.) abgebildet. Gasometer.

Dieser Gasbehälter besteht aus zwei oben offenen mit Boden versehenen cylindrischen Gefässen von Blech oder Kupfer, am besten lackirt, einem weiteren aufrecht stehenden und einem engeren, das mit dem Boden nach oben gekehrt

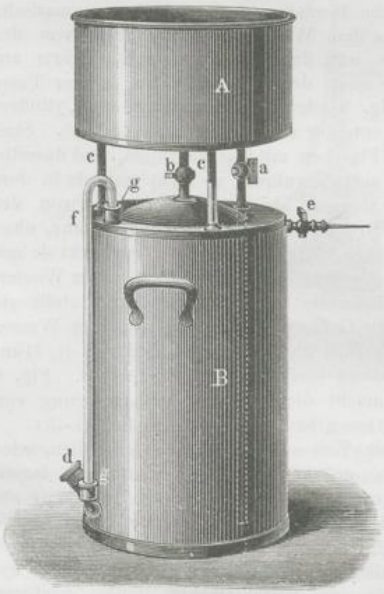
in ersteres herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein unter einem rechten Winkel gebogenes Rohr nach innen und nahe bis an den Boden des inneren Cylinders geht, sobald dieser seine tiefste Stellung erreicht hat. Ausserhalb des Cylinders communicirt das Rohr mit einem ebenfalls unter rechtem Winkel nach aufwärts gebogenen und durch einen Hahn verschliessbaren Rohre. Das nach aussen gehende untere Röhrenstück kann durch einen Kork luftdicht verschlossen werden. Beim Gebrauche wird der Apparat durch Eingiessen von Oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den geöffneten Hahn entweicht. Wenn man alsdann das offene nach aussen gehende untere Röhrenstück mit dem Gasentwickelungsapparate verbindet, so wird sich allmählich der innere Cylinder in dem Maasse heben, als Gas in denselben eintritt. Zur Verminderung des Druckes ist damit noch ein sein Gewicht balancirendes Gegengewicht verbunden. Je nachdem dieses später verringert, oder entfernt, oder der Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas aus dem wieder geöffneten Hahn mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen.

Fig. 7.



Ein in den Laboratorien ebenfalls sehr gebräuchliches Gasometer stellt Fig. 8 dar. Dasselbe ist aus Kupfer, oder wohl auch Zinkblech verfertigt, und besteht aus einem cylindrischen Gefässe *B*, und einem kleineren, oben offenen Cylinder *A*, welcher durch vier Stützen *c*, *c*, *a*, *b* getragen wird, von welchen zwei, nämlich *a* und *b*, hohl und mit Hähnen versehen sind. Die hohle Stütze oder Röhre *b* mündet in dem unteren Gefässe *B* unmittelbar an der oberen Wand, die Röhre *a* geht dagegen bis nahe an den Boden des Cylinders. Bei *e* befindet sich eine durch einen Hahn verschliessbare kurze horizontale Röhre, und bei *d* ein kurzes aufwärts gebogenes Röhrenstück, welches durch eine Schraube luft- und wasserdicht verschlossen werden kann. Beim Gebrauche füllt man den Apparat mit Wasser an, indem man den Hahn *e* und die Schraube bei *d* schliesst, dagegen die Hähne *a*

Fig. 8.



und *b* öffnet, und in den oberen Cylinder Wasser giesst. Das Wasser geht durch die lange Röhre *a* in den unteren Cylinder, und die Luft entweicht durch die Röhre *b*. Man giesst fortwährend Wasser in den oberen Cylinder, bis der untere ganz damit angefüllt ist, und schliesst hierauf die Hähne *a* und *b*. Soll das Gasometer mit Gas gefüllt werden, so nimmt man die Schraube bei *d* ab und führt durch die Oeffnung die Gasleitungsröhre ein. Das Gas steigt in dem unteren Gefässe *B* auf, und sammelt sich oben an, während das Wasser bei *d* ausfliesst. Die Röhre *fg*, welche oben und unten mit dem unteren Cylinder *B* in Verbindung steht, dient dazu, die Menge des eingetretenen Gases zu erkennen, da in ihr (sie muss von Glas sein) die Wassersäule dieselbe Höhe hat, wie im Innern des Gasometers. Ist es mit Gas gefüllt, so schliesst man die Schraube bei *d*. Will man aus diesem Gasometer Flaschen mit Gas füllen, so füllt man dieselben mit Wasser, stellt sie mit der Mündung über die Röhre *b* des oberen Cylinders, und öffnet die Hähne *a* und *b*; das Gas tritt in Blasen durch die Röhre *b* und sammelt sich in der Flasche an, während das durch die Röhre *a* aus dem oberen in den unteren Cylindern fliessende Wasser den Raum des entwichenen Gases einnimmt. Will man Gas in constantem Strome aus dem Gasometer austreten lassen, so öffnet man, nachdem man den oberen Cylinder *A* mit Wasser ganz gefüllt hat, die Hähne *b* und *c*, es tritt hierauf das Wasser durch *b* in den unteren Cylinder, während das Gas bei *e* in constantem Strome entweicht.

Experimente mit Sauerstoffgas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern, und die bei Verbrennung im Sauerstoffe stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man zweckmässig folgende Versuche an.

Fig. 9.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 9, befindliches Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, zieht es heraus, bläst es aus, und führt es rasch wieder in die Flasche, wo es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Aehnlich verhält sich ein glimmender Holzspahn.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf- und abbewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man am zweckmässigsten in der Art vor, dass man in das Löffelchen ein nicht zu grosses Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors, und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen.

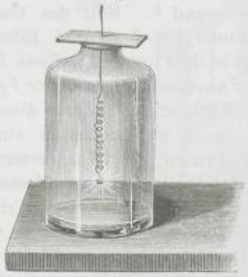
Fig. 10.

Auch muss man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst gross wählen, thut man das nicht, oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 10.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen: Man windet eine ausgeglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in einen Kork, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmässig

noch so viel Wasser gelassen hat, dass es den Boden derselben etwa ½ Zoll hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 11.

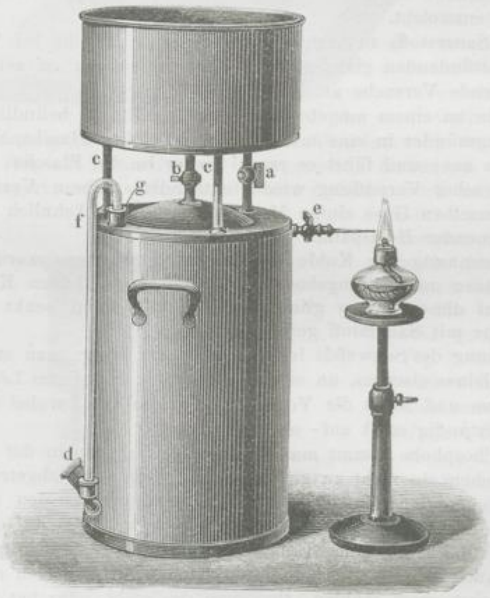
Fig. 11.



Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zersprengen: aus diesem Grunde lässt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen, indem man das aus einem Ansatzrohre bei *e*, Fig. 12, ausströmende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe oder Gaslampe leitet, und in diese eine Stahluhrfeder oder einen Eisendraht bringt, oder indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Löthrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasometer Sauerstoffgas gerade in selbe strömen lässt, und nun rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Bei Weitem am brillantesten lässt sich die Verbrennung des Eisens mittelst der sogleich zu beschreibenden Mitscherlich'schen Lampe bewerkstelligen.

Fig. 12.



Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Löthrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein Bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstroms einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, dass der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches benutzt man das Gasometer mit der in Fig. 12 abgebildeten Vorrichtung; noch besser aber die Mitscherlich'sche Lampe.

Mitcherlich's Lampe.

Dieselbe besteht, wie aus Fig. 13 ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*, am zweckmässigsten aus Messing verfertigt, deren Dochthülse ziem-

lich weit, und mit einem lose gesponnenen Baumwollenfaden-Docht versehen ist. Am Boden besitzt die Lampe eine Oeffnung, durch welche ein im rechten Winkel gebogenes ziemlich enges Messingrohr *a c* geht, welches mit dem einen sich erweiternden Ende *a* durch den hölzernen Fuss *B* nach aussen mündet, während der aufwärts gerichtete in eine feine Kanüle endigende Theil derselben genau in die Mitte des Dochtes und zwar bis in das obere Ende desselben reicht, und ringsum von selbem umgeben ist. Seitlich hat die Lampe ebenfalls eine Oeffnung, in welche mittelst eines durchbohrten Korkes die Röhre *d* gepasst ist. Der Zweck dieser Röhre ist, der Luft bei der vermehrten Hitze einen Ausweg zu verschaffen, weil sie sonst leicht den Weingeist durch den Cylinder, der den Docht umgibt, herauspressen würde. Durch die Oeffnung *d* kann auch die Lampe mit Weingeist gefüllt werden. Beim Gebrauche füllt man die Lampe mit Weingeist und verbindet die nach aussen mündende Röhre *a'* mit einer mit Sauerstoff gefüllten Blase, an die ein mit einem Hahne versehenes Messingrohr gepasst ist, oder mit einem Gasometer. Zündet man nun den Docht an und lässt aus dem Gasometer oder der Blase, indem man bei geöffnetem Hahn auf letztere drückt, Sauerstoff in die Flamme strömen, so wird die Temperatur der letzteren so hoch gesteigert, dass ein in selbe gehaltener Platindraht wie Wachs schmilzt und selbst unter Funkensprühen zu verbrennen beginnt, Quarzsplitter in Fäden gezogen werden können, und ein Stück sehr fein zugespitzter Kreide mit der Spitze in die Flamme gehalten, mit einem dem Auge kaum erträglichen weissen der Sonne ähnlichen Lichte erglüht.

Fig. 13.

Bringt man in die Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weissglühende Eisen weit umher geschleudert wird.

Um die glänzende Lichtentwicklung bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgas zu zeigen, ist nachstehender Versuch sehr geeignet.

In eine Kugelröhre, Fig. 14, bringt man einige zusammengedrückte Blätter von Blattaluminium und einen Splitter Holzkohle, so dass letztere zugleich das Glas und das Metall berührt, fügt die Röhre mit einem Ende an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer luftdicht an, lässt Sauerstoff durchstreichen, und erhitzt die Kugel mit der Gaslampe oder grossen Weingeistlampe bis zur Entzündung der Kohle; sofort entzündet sich das Aluminium und verbrennt mit blendendem Lichtglanze und blitzähnlich. Zu diesem Versuche geeignetes Blattaluminium erhält man vom Goldschläger Kühny in Augsburg zu billigem Preise.

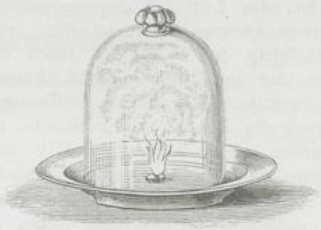
Fig. 14.

Mit noch glänzenderem Lichte verbrennt übrigens ein Magnesiumdraht, den man in eine einfache Gasflamme hält.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass die Verbrennung eines Körpers in Sauerstoffgas, oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoff zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsproducte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so lässt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden verhalten sich manche andere. Wenn man dagegen Phosphor in Sauerstoffgas verbrennt, so entsteht dabei ein Körper: die Phosphorsäure, welche keineswegs gasförmig, sondern fest ist, allein, da die Gefässe,

in welchen man die Verbrennung des Phosphors vornimmt, wenn man das Experiment wie oben beschrieben wurde ausführt, von der Füllung des Gases her, feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich die gebildete Phosphorsäure der Wahrnehmung, weil sie sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuchs lässt sich die Bildung der festen Phosphorsäure durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde diesen an, und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man die Phosphorsäure: das Verbrennungsproduct, sich in Gestalt von weissen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendigt, und man nimmt die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weissen, schneeähnlichen Masse, der Phosphorsäure, bedeckt, die wegen ihrer grossen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfliesst. Fig. 15 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 15.



Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen.

Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit den übrigen Elementen sind äusserst zahlreich, und bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich derselbe häufig mit einem Elemente in mehreren Verhältnissen zu verbinden vermag. Im weiteren Sinne heisst jede Sauerstoffverbindung ein Oxyd. Je nach ihrem verschiedenen chemischen Charakter aber erhalten die verschiedenen Oxyde verschiedene Bezeichnungen, und man scheidet sie gewöhnlich in drei Classen, nämlich:

1. in saure Oxyde, oder Säuren,
2. in basische Oxyde, oder Basen,
3. in indifferente Oxyde.

Säuren, Basen, indifferente Oxyde.

Der Name Säure, Acidum, stammt aus einer sehr frühen Periode der Chemie, und ist zunächst von einer Eigenschaft der hierher gehörigen Stoffe abgeleitet, welche, obgleich vielen derselben in der That zukommend, gegenwärtig nicht mehr als wesentlich betrachtet werden kann. Diese Eigenschaft ist der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig, an saurem Obst u. dergl. beobachten.

Gegenwärtig nennen wir saure Oxyde jene Oxyde, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit einer anderen Reihe von Oxyden, den Basen, zu jener wichtigen Classe von Verbindungen zu vereinigen, die wir **Salze** nennen. Säuren und Basen stellen in allen ihren Eigenschaften, je ausgesprochener ihr Charakter ist, je vollkommenere Gegensätze dar; wenn sie sich aber bei gegenseitigem Zusammentreffen chemisch mit einander vereinigen, verschwindet dieser Gegensatz vollkommen, sie büssen beide mehr oder weniger vollständig ihre

Eigenschaften ein, und es entsteht ein Körper von vollkommen neuen Eigenschaften: ein Salz.

Dabei ist aber ausdrücklich hervorzuheben, dass die Ansicht von Lavoisier, alle Säuren seien Oxyde, unrichtig war; es giebt nämlich chemische Verbindungen, welchen alle Charaktere der Säuren zukommen, und die keinen Sauerstoff enthalten. Es giebt demnach Säuren, welche Oxyde sind, aber nicht jede Säure ist ein Oxyd.

Wenn die Säuren in Wasser löslich sind, so besitzen sie einen mehr oder weniger ausgesprochenen sauren Geschmack, und zeigen eine sehr bemerkenswerthe Einwirkung auf gewisse blaue Pflanzenfarben, wie z. B. Lackmus. Werden sie mit letzteren in Berührung gebracht, so färben sie sie roth. Säuren röthen blaue Pflanzenfarben.

Diejenigen Oxyde dagegen, welche wir Basen nennen, schmecken im aufgelösten Zustande nicht sauer, sondern häufig laugenhaft, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche eine Auflösung einer starken Base in der That darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen ferner nicht die Eigenschaft, blaue Pflanzenfarben, wie z. B. Lackmustinctur, roth zu färben, wie die Säuren, sondern vielmehr die entgegengesetzte, d. h. sie besitzen die Eigenschaft, die durch Säuren in Roth umgewandelten blauen Farbstoffe wieder in Blau zurückzuführen; sie bläuen die durch Säuren gerötheten Farbstoffe wieder. Bringt man in eine wässerige Auflösung des blauen Farbstoffes, der unter dem Namen Lackmus in den Handel kommt, etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an. Setzt man aber hierauf nach und nach Seifensiederlauge zu, so geht die rothe Farbe wieder in das ursprüngliche Blau über. Hat man genau so viel Seifensiederlauge genommen, als nöthig war, um die Farbenveränderung hervorzurufen, so ist in der Flüssigkeit keine freie Säure und keine freie Basis mehr enthalten, sondern eine krystallisirbare chemische Verbindung der Säure mit der Base, ein Salz. Dieses Salz schmeckt weder sauer noch laugenhaft, und lässt ebenso blaue wie durch Säuren geröthete Lackmustinctur unverändert; es ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, es ist neutral. Basen stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten blauen Pflanzenfarben wieder her.

Die Basen haben ferner, sofern sie zu den kräftigeren gehören und in Wasser löslich sind, die Eigenschaft, die gelbe Farbe der sogenannten Curcumatinctur, des weingeistigen Auszuges der Curcumawurzel, in Braun zu verwandeln, während die Säuren dieselbe unverändert lassen. Veilchensaft endlich wird durch Säuren roth, durch Basen grün gefärbt. Basen bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel, Säuren lassen ihn unverändert. Säuren färben Veilchensaft roth, Basen grün.

Diese Eigenschaften sind ebenso charakteristisch als empfindlich, und wir bedienen uns ihrer deshalb, um die Gegenwart freier Säuren und freier Basen in Flüssigkeiten zu entdecken. Zu diesem Behufe wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, mit durch Säuren gerötheter Lackmustinctur, und mit gelber Curcumatinctur getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer freien Säure enthält, ein solches blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe geröthet. Von Reagenspapiere.

Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man: sie reagiren sauer, oder auch wohl: sie besässen saure Reaction. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die freie Basen enthalten, ein durch Säuren geröthetes Lackmuspapier, rothes Lackmuspapier, so wird selbes gebläuet, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch oder alkalisch, sie besitze basische Reaction; ebenso wenn durch die Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rothes wie blaues und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man: sie reagiren neutral (neutrale Reaction); sehr viele Salze verhalten sich so.

Saure Reaction.

Basische Reaction.

Es muss aber ausdrücklich bemerkt werden, dass diese Charaktere nur dann Geltung haben, wenn die Säuren und Basen auflöslich sind. Sind sie dieses nicht, so fallen sie weg, und man ist bezüglich der Beurtheilung des chemischen Charakters der Oxyde darauf angewiesen, ihr Verhalten zu sauren oder basischen Körpern von unzweifelhaft ausgesprochener Natur zu studiren. Das Oxyd ist eine Säure, wenn es sich mit ausgesprochenen Basen, und es ist eine Basis, wenn es sich mit unzweifelhaften Säuren zu einem Salze verbindet.

Verhalten der Salze gegen die Volta'sche Säule.

Ob diese Verbindung wirklich eine salzartige, lässt sich ferner durch das Verhalten derselben im Kreise einer Volta'schen Säule ermitteln. Wird nämlich ein Salz der Einwirkung eines schwachen galvanischen Stromes ausgesetzt, so wird es in seine beiden Bestandtheile zerlegt; die Säure trennt sich von der Basis, und erstere, die Säure, scheidet sich am positiven, die Basis am negativen Pol aus. Da nun nach den Gesetzen der Physik ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen, so hat man angenommen, die sich am positiven Pol ausscheidenden Körper besässen negative, und die am negativen Pol sich ausscheidenden Körper positive Elektricität. Die Säuren sind dieser Theorie zufolge elektronegativ, die Basen elektropositiv. Der elektronegative Bestandtheil oder die Säure eines Salzes ist sonach derjenige, der sich unter der Einwirkung einer Volta'schen Säule am positiven Pol ausscheidet; der elektropositive oder die Basis derjenige, der sich am negativen Pole ansammelt. (Elektrochemische Theorie.)

Elektrochemische Theorie.

Das Wort Basis, vom griechischen βασις, soll andeuten, dass die so benannten Oxyde die Grundlage, Basis, der Salze seien. Im Grunde aber können Säuren ebenso gut als Grundlagen der Salze angesehen werden.

Im Allgemeinen verbindet sich der Sauerstoff mit Metalloiden vorzugsweise zu Säuren, und mit Metallen zu Basen. Wenn sich ein und dasselbe Element mit Sauerstoff zu mehreren basischen oder indifferenten Verbindungen vereinigt, so führen diese im Allgemeinen den Namen Oxyd. Bildet ein Körper mit Sauerstoff zwei basische Oxyde, so führt das sauerstoffreichere den Namen Oxyd, das sauerstoffärmere den Namen Oxydul, wobei man diesen Bezeichnungen den Namen des betreffenden Elementes vorsetzt. Z. B. Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul. Mit dem Namen Sesquioxyd bezeichnet man gewöhnlich Oxyde, welche $1^1/_2$ mal so viel Aequivalente Sauerstoff enthalten, als Metall.

Oxyd, Oxydul, Sesquioxyd.

Indifferente Oxyde sind solche, die weder den Charakter einer Säure, noch den einer Basis an sich tragen. Verbindet sich ein Körper in mehr wie einem Verhältnisse mit Sauerstoff, und zwar zu indifferenten Oxyden, so führt diejenige Verbindung, die weniger Sauerstoff enthält, wie eine von demselben Körper existirende basische, den Namen Suboxyd, und diejenige, die mehr Sauerstoff enthält wie die basische, den Namen Superoxyd oder Hyperoxyd. Die Hyperoxyde sind im Allgemeinen dadurch ausgezeichnet, dass sie bei höherer Temperatur und auch durch Behandlung mit Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren und sich in Oxyde verwandeln. Ein Beispiel für die erörterten Verhältnisse bieten unter Anderm das Mangan und das Blei dar. Wir kennen ein Bleisuboxyd, ein Bleioxyd und ein Bleisuperoxyd. Von diesen Verbindungen ist das Bleioxyd die Base. Vom Mangan kennen wir ein Manganoxydul, ein Manganoxyd und ein Manganhyperoxyd. Letzteres, der sogenannte Braunstein, verliert durch Hitze und durch Säuren einen Theil seines Sauerstoffs und verwandelt sich dadurch in ein basisches Oxyd.

Indifferente Oxyde.

Suboxyd. Hyperoxyd.

Die Nomenclatur der sauren Oxyde oder der Säuren rührt aus einer Periode her, wo die Natur derselben noch sehr unvollkommen gekannt war. Kannte man von einem Grundstoffe nur ein Oxyd von saurem Charakter, so bezeichnete man eine solche Säure dadurch, dass man an den Namen des Grundstoffes das Wort Säure anhängte; z. B. Borsäure. Waren von einem Grundstoffe zwei Säuren bekannt, eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere, so bezeichnete man die sauerstoffreichere ebenfalls dadurch, dass man dem Namen des Grundstoffes das Wort Säure anfügte, die sauerstoffärmere dagegen, indem man den Namen des Grundstoffes durch Anfügung der Silben ige in ein Beiwort verwandelte und dieses dem Worte Säure vorsetzte. So kannte man früher nur zwei Säuren des Schwefels, von denen man die sauerstoffreichere Schwefelsäure, die sauerstoffärmere schwefelige Säure nannte. Später aber fand man, dass der Schwefel mit Sauerstoff auch noch eine Säure bilde, die weniger Schwefel enthält, wie die schwefelige Säure; diese Säure bezeichnete man, indem man dem Adjectiv schwefelig die Sylben Unter vorsetzte, man nannte daher diese Säure unterschwefelige Säure. Als man endlich noch eine Säure kennen lernte, deren Sauerstoffgehalt geringer wie der der Schwefelsäure, und grösser wie der der schwefeligen Säure war, da half man sich, indem man diese Säure Unterschwefelsäure nannte. Wurde endlich von einem Grundstoff eine Säure entdeckt, deren Sauerstoffgehalt noch höher war, wie jener der bis dahin für am sauerstoffreichsten gehaltenen Säure, so setzte man der Bezeichnung derselben die Sylben Ueber vor. Die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff geben ein Beispiel für die Entwickelung dieser Nomenclatur. Hier haben wir nämlich eine

Nomenclatur der Säuren.

Unterchlorige Säure,	Unterchlorsäure,
Chlorige Säure,	Chlorsäure,
	Ueberchlorsäure.

Obgleich ziemlich allgemein durchgeführt, ist diese Nomenclatur doch

sehr roh und unvollkommen, und wird in dem Maasse, als die Wissenschaft fortschreitet, mehr und mehr unbrauchbar werden, wie sie sich denn jetzt schon in einzelnen Fällen als gänzlich ungenügend erweist.

Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Symbol H. Aeq. 1. Specif. Gewicht 0,0692. Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0^0 und 760 Mm. Luftdruck wiegen 0,08939 Grm.

Eigenschaften.

Der Wasserstoff ist ein permanentes, farbloses und im reinen Zustande geruchloses Gas, welches, obgleich in diesen Eigenschaften mit der uns umgebenden atmosphärischen Luft übereinstimmend, von dieser so wie von anderen Gasen sehr leicht durch sein sonstiges Verhalten unterschieden werden kann. Eine seiner hervorragensten Eigenthümlichkeiten ist sein specifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, und natürlich auch das leichteste aller Gase. Setzen wir das Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist das des Wasserstoffs = 0,0692, der Wasserstoff ist daher $14^1/_2$ mal leichter, wie die atmosphärische Luft, und nahezu 16 mal leichter, wie Sauerstoffgas, er ist endlich 241573 mal leichter wie Platin. In Folge dieses geringen specifischen Gewichts steigt ein mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon von Seidenzeug oder Goldschlägerhäutchen in die Höhe, wenn der in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoff und der Ballon selbst zusammengenommen nicht so viel wägen, wie ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Der Ballon steigt um so besser, je grösser er ist, indem, je mehr das in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, desto mehr sich die Schwere des Zeuges im Verhältniss zu dem eingeschlossenen Gase vermindert. Ein kleiner Ballon von Goldschlägerhäutchen von 6 Zoll Durchmesser wägt etwa 35 bis 36 Gran, mit Wasserstoffgas gefüllt wägt er 41 Gran, das darin eingeschlossene Gas wägt sonach 5 Gran. Das Volumen atmosphärischer Luft dagegen, welches diesen 5 Gran Wasserstoff nebst dem Goldschlägerhäutchenballon entspricht, wägt 50 bis 51 Gran, der Luftballon ist daher um etwa 10 Gran leichter wie ein gleiches Volumen Luft, und steigt daher mit der Kraft dieser 10 Gran in die Höhe. Je grösser der Ballon und je mehr das eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, mit desto grösserer Kraft steigt er in die Höhe, und desto grössere Lasten vermag er zu tragen.

Farbloses, geruchloses permanentes Gas, $14^1/_2$ mal leichter wie atmosphärische Luft. Der leichteste aller Körper.

Auf dem geringen specifischen Gewichte des Wasserstoffgases beruht die Aeronautik.

Das Wasserstoffgas hat ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, es bricht die Lichtstrahlen $6^1/_2$ mal stärker als die atmosphärische Luft. Eine der wesentlichsten Eigenschaften des Wasserstoffgases ist ferner seine leichte Entzündlichkeit. Es ist brennbar, d. h. es vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu verbinden; es muss aber zu diesem Behufe bis zu einem gewissen Grade erhitzt; d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem Gase, welches natürlich mit dem Sauerstoff in Berührung sein muss, einen brennenden Körper

Es bricht das Licht sehr stark und ist brennbar.

nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist blassgelb und wenig leuchtend, die durch die Verbrennung des Wasserstoffs erzeugte Hitze ist aber ausserordentlich gross, und am bedeutendsten, wenn das Gas nicht in atmosphärischer Luft, sondern in reinem Sauerstoffgas verbrennt. Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist jene Sauerstoffverbindung desselben, die wir Wasser nennen. Wenn man das Wasserstoffgas aus einer Röhre mit feiner offener Spitze ausströmen lässt und man nähert der Oeffnung einen brennenden Körper, so entzündet sich das Gas und brennt mit heller Flamme, nähert man einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Spahn z. B., so brennt es sehr langsam aus der Mündung heraus, nämlich nur da, wo es mit dem Sauerstoffe der aussen befindlichen atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Man kann die Verbrennung beschleunigen, wenn man das Gas an der Mündung der Flasche anzündet und hierauf langsam Wasser in die Flasche giesst. Das Gas wird dadurch aus der Flasche verdrängt und brennt neben dem Wasser an der Mündung fort, bis die Flasche mit Wasser gefüllt ist. Der Grund, warum das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas nur an dieser brennt, wenn es angezündet wird, und sich die Verbrennung nicht in das Entwickelungsgefäss fortpflanzt, ist sogleich einleuchtend, wenn man das Wesen des Verbrennungprocesses ins Auge fasst. Da die Verbrennung des Wasserstoffs darin besteht, das er sich, wenn er bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet wird, mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet, so ist es klar, dass er nur da brennen kann, wo die Berührung mit dem Sauerstoffe stattfindet, und das ist natürlich nur an der Mündung der Röhre, wo das Gas in die Luft austritt, der Fall, da der Raum im Entwickelungsgefässe und der Gasleitungsröhre nur mit Wasserstoff gefüllt ist. Aus demselben Grunde brennt auch eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, wenn sie geöffnet und ein brennender Körper genähert wird, nur an der Mündung fort, da nur hier das Gas mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt.

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser.

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dass der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit sehr heftigem Knall, unter Explosion, wie man sich ausdrückt. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgas, und zwar genau in jenem Verhältniss mengt, in welchem sich diese beiden Gase miteinander zu Wasser, dem Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältniss ist gegeben, wenn man genau 2 Volumina oder Maasstheile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt. Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall, und wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefässe. Dies ist namentlich bei Glasgefässen der Fall, und

Knallgas ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas;

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

man muss daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Der Knall bei diesen Versuchen rührt davon her, dass das Wasser, welches durch die Verbrennung der beiden Gase entsteht, durch die heftige Hitze bei der Verbrennung dampfförmig werdend, zu einem weit grösseren Volumen, als die gemengten Gase einnahmen, ausgedehnt wird, indem es sich aber ebenso rasch wieder abkühlt und zusammenzieht, entsteht ein leerer Raum den die Luft, gewaltsam nachstürzend, wieder ausfüllt. Er wird sonach in ähnlicher Weise erzeugt wie der Knall, der entsteht, wenn man die Hülse eines gut schliessenden Pennals schnell abzieht (Berzelius). Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weitern Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft befindliche Gasgemenge. Letzteres ist stets in den Apparaten, aus welchen Wasserstoffgas entwickelt wird, im Anfange der Gasentwickelung enthalten, denn da diese Apparate vor der Entwickelung zum Theil mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, so mischt sich, so lange durch die fortdauernde Entwickelung des Wasserstoffs diese Luft nicht vollständig aus dem Apparate ausgetrieben ist, derselben das sich entwickelnde Wasserstoffgas bei und erzeugt so ein explosives Gasgemisch. Bei Experimenten mit Wasserstoffgas, wobei letzteres angezündet werden soll, ist es daher erste und unabweisbare Regel, mit dem Anzünden des aus einer Röhre ausströmenden Gases so lange zu warten bis man voraussetzen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Thut man dies nicht, so pflanzt sich die Entzündung von der Ausströmungsöffnung aus in das Innere des Apparates fort, der sofort durch die stattfindende Explosion zerschmettert wird. Durch die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel haben sich schon manche Unglücksfälle ereignet.

Vorsicht beim Anzünden des Wasserstoffgases.

Grosse Hitze bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs stattfindende Wärmeentwickelung sehr bedeutend ist. Bei der Verbrennung desselben entwickelt sich nach angestellten Versuchen so viel Wärme, als nöthig wäre, um das 315,2fache Gewicht des Wasserstoffs von Eis zu schmelzen. Eine noch viel grössere Hitze aber entsteht bei der Verbrennung des Knallgases, oder bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoffgas. Die dabei auftretende Hitze ist die grösste, die man auf chemischem Wege überhaupt hervorzubringen im Stande ist, nnd bewirkt das Schmelzen von Körpern, die in den höchsten Hitzegraden unserer Oefen nicht die geringste Veränderung erleiden. Die Apparate, welche dazu dienen, um Knallgas zur Erzeugung der gedachten Hitze in gefahrloser Weise zu verbrennen, heissen Knallgasgebläse und werden weiter unten näher beschrieben werden.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloss durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die blosse Gegenwart gewisser fester Körper, ohne dass dabei Erwärmung nöthig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin, in sehr feinvertheiltem, schwammig-lockerem Zustande, wie man es durch die Zersetzungen gewisser Platinverbindungen erhält. Senkt man in eine mit Knallgas gefüllte Flasche ein Stück Platinschwamm, so findet beinahe momentan die Explosion statt, gerade so, wie wenn man einen brennenden Körper hineingehalten hätte. Hält man über die feine Oeffnung einer Röhre, aus der Wasserstoffgas ausströmt, in geringer Entfernung ein Stückchen Platinschwamm, so wird letzterer glühend und das Gas entzündet sich. Hierauf beruht die sogenannte Döbereiner'sche Wasserstoffgaszündmaschine. Die Wirkung des Platins in diesen Fällen ist noch nicht genügend aufgeklärt und überhaupt nicht mehr als eine dem Platin eigenthümliche anzusehen, seitdem man weiss, dass ausser Platin auch andere Metalle und nicht metallische Körper, wie z. B. Glaspulver, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, wenngleich erst allmählich und ohne Explosion, bewirken. Dergleichen Wirkungen, die unter dem Einflusse eines Körpers erfolgen, der selbst dabei nicht verändert wird, sondern durch seine blosse Gegenwart, durch seinen blossen Contact zu wirken scheint, pflegt man katalytische oder Contactwirkungen zu nennen. Vergl. Einleitung S. 38.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die blosse Berührung mit gewissen festen Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Katalytische oder Contactwirkungen.

Der Wasserstoff ist brennbar oder verbrennlich, er kann aber das Brennen anderer Körper nicht unterhalten. Brennende Körper verlöschen in dem Gase. Er ist ferner bis zu einem gewissen Grade athembar, d. h. er kann mit atmosphärischer Luft gemischt eine Zeitlang ohne Nachtheil eingeathmet werden; er übt keine positiv schädliche Einwirkung aus, allein er kann im reinen Zustande das Athmen der Thiere und der Menschen ebenso wenig unterhalten, wie die Verbrennung der Körper.

Der Wasserstoff kann das Verbrennen der Körper nicht unterhalten, ebenso wenig das Athmen, wirkt aber nicht positiv schädlich auf den Organismus ein.

In Wasser ist das Wasserstoffgas kaum löslich und kann deshalb über Wasser aufgefangen werden.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich im reinen unverbundenen Zustande in der Natur nicht, ist aber, an andere Elemente chemisch gebunden, einer der verbreitetsten Körper unserer Erdkugel. Er ist nämlich ein Bestandtheil des Wassers, welches 11 Proc. seines Gewichts davon enthält und ausserdem enthalten alle organischen Stoffe, thierische sowohl als pflanzliche, Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil. Von seinem Vorkommen im Wasser ist ebensowohl sein deutscher Name Wasserstoff, als auch die Bezeichnung Hydrogenium (von *υδωρ* und *γεννάω*) abgeleitet. Mit anderen Gasarten gemengt, finden sich geringe Mengen von Wasserstoff in dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka; ausserdem ist

Vorkommen.

Wasserstoff ein Bestandtheil der Exspirationsluft der Thiere und der Darmgase.

Darstellung

Darstellung. Das Wasserstoffgas stellt man am einfachsten durch Abscheidung desselben aus Wasser dar. Die Mittel, deren man sich zu diesem Behufe bedient, sind folgende:

durch elektrolytische Zersetzung des Wassers,

a. Galvanismus. Leitet man durch Wasser einen galvanischen Strom, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile, welche beide gasförmig abgeschieden werden. Der Wasserstoff, der elektro-positive Bestandtheil, sammelt sich am negativen, der Sauerstoff, als der elektro-negative Bestandtheil, am positiven Pole an.

durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Wasser.

b. Kalium oder Natrium. Kalium und Natrium sind Metalle, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, dass sie dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff entziehen, um sich mit demselben zu verbinden, und dadurch den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bringt man eines dieser beiden Metalle mit Wasser zusammen, so verschwindet es allmählich, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, das gebildete Oxyd löst sich im überschüssigen Wasser auf und der Wasserstoff, der sich mit grosser Heftigkeit entwickelt, wird frei. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$K + HO = KO + H.$$

Der Vorgang bietet daher ein Beispiel der einfachen Wahlverwandtschaft dar.

Darstellung durch Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen,

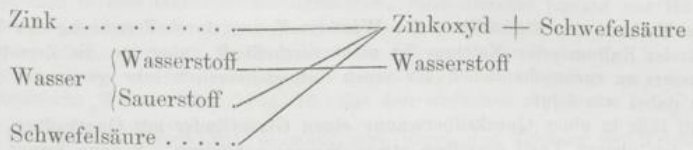
c. Durch glühendes Eisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nicht so gross, dass dieses Metall dem Wasser den Sauerstoff ohne Anwendung von Wärme entziehen könnte. Leitet man aber über glühendes Eisen Wasserdampf, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Eisen und der Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:

Wasser { Wasserstoff . . . . . Wasserstoff
Sauerstoff ——— Eisenoxyd
Eisen . . Eisen . . .

durch Einwirkung von Wasser und Schwefelsäure auf Zink oder Eisen.

d. Indem man metallisches Zink oder Eisen mit einem Gemenge von Wasser und Schwefelsäure übergiesst. Der Vorgang hierbei ist folgender: Das Zink allein vermag das Wasser nicht zu zerzetzen, da die Verwandtschaft des Zinkes zum Sauerstoff dazu nicht gross genug ist. Die Schwefelsäure aber hat eine sehr grosse Verwandtschaft zur Sauerstoffverbindung des Zinks: zum Zinkoxyd; indem nun zu dem Gemenge von Zink und Wasser Schwefelsäure kommt, disponirt dieselbe gewissermassen das Zink, sich mit dem Sauerstoffe des Wassers zu vereinigen, wobei Zinkoxyd gebildet wird. Das Zinkoxyd aber vereinigt sich sogleich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd, oder Zinkvitriol: einem Salze, und der Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Ganz ähnlich verhält sich die

Sache, wenn man statt des Zinks Eisen nimmt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:



In Aequivalenten ausgedrückt haben wir die Formel:

$$Zn + HO + SO_3 = ZnO, SO_3 + H.$$

Wenn das Zink nicht vollkommen rein ist, so besitzt das bei dieser Darstellungsweise sich abscheidende Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch, der von einer geringen Menge dem Wasserstoffe beigemengter fremder Gase herrührt. Auch das durch Behandlung von Eisen mit Wasser und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas besitzt einen ähnlichen Geruch, und ist nicht vollkommen rein.

Affinitätsverhältnisse des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff hat eine viel geringere Affinität zu anderen Elementen wie der Sauerstoff, und man kennt daher auch nicht so viele Verbindungen des Wasserstoffs, als vom Sauerstoff bekannt sind. Die grösste Affinität zeigt der Wasserstoff zum Sauerstoff und zum Chor, mit denen er sich unter Licht- und Wärmeentwickelung verbindet. Mit mehreren Metalloiden bildet er Verbindungen, die die wesentlichsten Charaktere der Säuren besitzen und die zum Unterschiede von den sauren Oxyden, den sogenannten Sauerstoffsäuren, den Namen Wasserstoffsäuren erhalten haben. Zu den meisten Metallen hat der Wasserstoff nur sehr geringe Verwandtschaft. Vermöge seiner Affinität zum Sauerstoff ist er ein gutes Reductionsmittel, er besitzt kräftig reducirende Eigenschaften, d. h. wenn er mit Sauerstoffverbindungen unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entzieht er letzteren den Sauerstoff, indem er mit diesem sich vereinigend Wasser bildet. Vorzugsweise Metalloxyde werden durch Wasserstoff in der Wärme leicht reducirt. Auch Chlor- und Schwefelmetalle zersetzt er häufig in ähnlicher Weise, indem er sich mit dem Chlor und Schwefel dieser Verbindungen vereinigt und so die Metalle frei macht. Durch Compression des Wasserstoffgases scheinen die reducirenden Wirkungen desselben gesteigert zu werden.

Wasserstoffsäuren.

Der Wasserstoff wirkt reducirend.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Wasserstoffgas war unter dem Namen brennbare Luft als eine durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren sich entwickelnde Gasart schon im 16ten Jahrhundert von Paracelsus gekannt. Cavendish und Watt zeigten 1781, dass das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei. Lavoisier dagegen lehrte zuerst das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, scheiden.

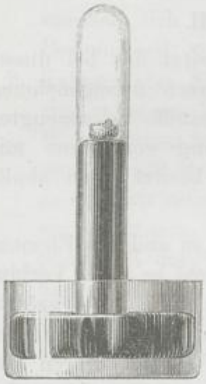
Chemische Technik und Experimente.

Die Methode der Darstellung des Wasserstoffgases durch Zersetzung des Wassers mittelst Kalium oder Natrium ist nicht vortheilhaft, aber um die Zersetzung des Wassers zu veranschaulichen für einen Collegienversuch sehr geeignet. Man verfährt dabei wie folgt:

Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittelst Natrium,

Man füllt in einer Quecksilberwanne einen Glascylinder mit Quecksilber, und lässt in den oberen Theil desselben etwas Wasser aufsteigen. Sodann bringt man ein Stückchen Natrium, welches man in Fliesspapier einwickelt, damit es sich nicht mit dem Quecksilber legire, unter die Glocke; das Natrium steigt rasch in dem Quecksilber in die Höhe, und gelangt zum Wasser, dessen Zersetzung sofort beginnt.

Fig. 16.

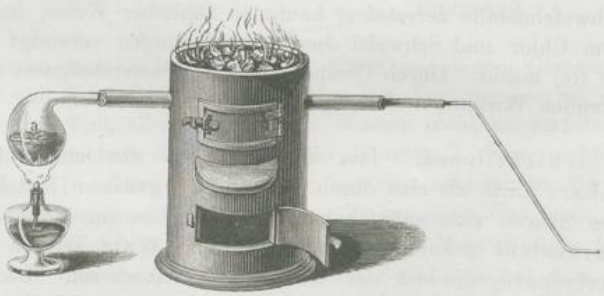


Den Versuch in einer mit Wasser ganz gefüllten Glocke anzustellen, ist nicht gerathen, denn es treten dabei nicht selten aus noch nicht genügend aufgeklärten Ursachen Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man einen an beiden Enden offenen Flintenlauf mit Spiralen rostfreien Eisendrahts, oder auch wohl mit kleinen eisernen Stiften, die aber oxydfrei sein müssen, und steckt den Flintenlauf durch einen Ofen, so dass die beiden Enden desselben aus dem Ofen hervorragen. An das eine Ende befestigt man hierauf mittelst eines durchbohrten Korkes eine kleine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Retorte, an das andere Ende in gleicher Weise ein Gasleitungsrohr, welches in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Der Flintenlauf, so weit er im Ofen liegt, wird durch Kohlen allmählich bis zum Rothglühen erhitzt, und nun das Wasser in der Retorte durch eine untergestellte Weingeistlampe zum Kochen gebracht. Der sich entwickelnde Wasserdampf streicht durch das glühende Eisen, wird hier zum Theil zersetzt, und das Wasserstoffgas entweicht durch die Gasleitungsröhre, und kann in geeigneten Gefässen über Wasser aufgefangen werden. Fig. 17 versinnlicht den Apparat.

Fig. 17.



Darstellung aus Zink, Wasser und Schwefelsäure.

Die gewöhnlichste und ausgiebigste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. Wenn es nicht auf absolute Reinheit des Gases ankommt, so verfährt man einfach wie folgt: Gewalztes und

in kleine Stückchen zerschnittenes Zinkblech, oder sogenanntes gekörntes Zink (letzteres erhalten durch Eingiessen des geschmolzenen Metalls in bewegtes Wasser) bringt man in eine Gasentwickelungsflasche, füllt dieselbe hierauf zur Hälfte mit Wasser, und fügt einen doppelt durchbohrten Kork luftdicht an, durch dessen eine Bohrung eine sogenannte Trichterröhre bis nahe auf den Boden der Flasche geht, während in die andere Bohrung eine Gasleitungsröhre eingefügt ist, die in die pneumatische Wanne führt. Fig. 18 zeigt den einfachen Apparat.

Ist Alles so vorgekehrt, so giesst man durch den Trichter der Trichterröhre nach und nach in kleinen Antheilen reine concentrirte Schwefelsäure ein, worauf sogleich die Gasentwickelung beginnt. Soll das Gas aufgefangen werden, so muss dies erst dann geschehen, wenn die Gasentwickelung bereits einige Zeit im Gange war, indem früher dem Gase die vorher im Apparate befindliche atmosphärische Luft beigemischt ist, und dasselbe daher ein explosives Gasgemenge darstellt. Statt des Apparates Fig. 18 kann auch der in Fig. 19 abgebildete dienen. Die zweifach tubulirte Entwickelungsflasche macht eine doppelte Korkbohrung überflüssig. Will man das Gas reiner haben, so lässt man es,

Fig. 18.

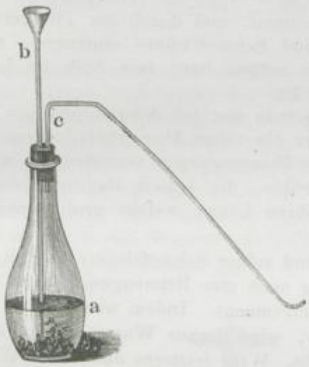
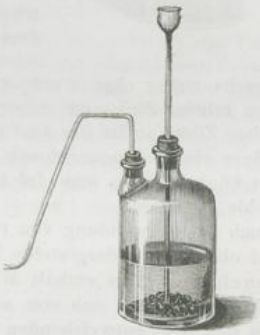
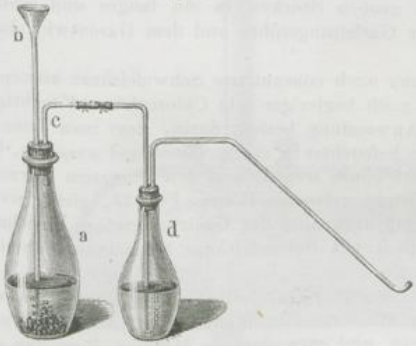


Fig. 19.



bevor man es in die pneumatische Wanne leitet, durch eine zweite Flasche, eine sogenannte Waschflasche, gehen (d. h. eine Flasche, wo das Gas gereinigt, gewaschen wird), welche zur Hälfte mit Kalilauge oder Kalkmilch gefüllt ist. Diese Flüssigkeiten halten nämlich mechanisch mit übergerissene Schwefelsäure, und ausserdem Schwefelwasserstoff, eine gewöhnliche Verunreinigung des auf diesem Wege erzeugten Gases, zurück. Siehe Fig. 20.

Fig. 20.

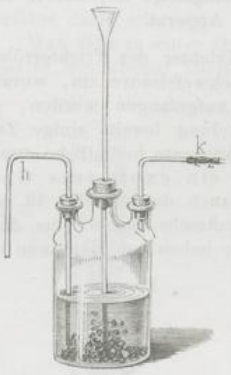


Wenn grössere Quantitäten von Wasserstoffgas darzustellen sind, so ist bei den obigen Apparaten der Umstand unangenehm, dass, wenn die Zinkvitriollösung, welche bei der Zersetzung entsteht, eine gewisse Concentration erreicht hat, die Gasentwickelung nur noch sehr träge von Statten geht, auch wenn neue Schwefelsäure nach-

gegossen wird. Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zur Beseitigung dieses Uebelstandes ist nachstehende (s. Fig. 21).

Das Gasentwickelungsgemisch befindet sich in der geräumigen dreihalsigen Flasche (solche mehrhalsige Flaschen heissen Woulf'sche Flaschen); durch den einen Hals oder Tubulus der Flasche geht das Gasleitungsrohr, welches bei *k* eine Cautschoukverbindung hat, durch den mittleren Tubulus die Trichterröhre, und durch den dritten eine zweimal unter einem rechten Winkel gebogene Schenkelröhre *h*, deren längerer Schenkel in die Entwickelungsflasche und unter das Niveau der Flüssigkeit reicht, während der kürzere Schenkel nach aussen mündet. Geht die Gasentwickelung nur noch träge von Statten, so schliesst man die Cautschoukverbindung bei *k* mittelst eines Quetschhahns, oder auch wohl mittelst der Finger; indem dadurch der Austritt des Gases verhindert wird, drückt es auf die Flüssigkeit, und treibt dieselbe durch die Schenkelröhre *h* heraus. Man kann daher die concentrirte Lösung aus dem Apparate entfernen, ohne ihn auseinander zu nehmen, und durch die Trichterröhre wieder Wasser und Schwefelsäure eintragen, wobei man nur dafür zu sorgen hat, dass Zink im Ueberschuss vorhanden ist.

Fig. 21.



Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass man nur bei Anwendung von vollkommen reinem Zink und reiner Schwefelsäure ein reines Gas erhält; nimmt man käufliches Zink, so ist das Gas durch mehrere Beimengungen verunreinigt, welche dem Gase einen unangenehmen Geruch ertheilen, die jedoch dadurch beseitigt werden können, dass man das Gas durch Röhren leitet, welche grob gepulverte Holzkohle enthalten.

Trocknen von Gasen.

Auch bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure enthält aber das auf obige Weise dargestellte Wasserstoffgas noch eine Beimengung; es ist nämlich feucht, d. h. es enthält Wasserdampf beigemengt. Indem nämlich das Gasentwickelungsgemisch sich von selbst erwärmt, wird daraus Wasser dampfförmig, welches sich dem entweichenden Gase beimischt. Wird letzteres dann über Wasser aufgefangen, so nimmt es auch von diesem Wasserdampf auf, da das Wasser bei allen Temperaturen über 0^0 zum Theil dampfförmig wird. Wenn man daher Wasserstoffgas trocken anwenden will, so muss man es nicht über Wasser, sondern über Quecksilber auffangen, und vorher durch Röhren leiten, welche Substanzen enthalten, die das Wasser begierig zurückhalten. Eine solche Substanz ist das Chlorcalcium. Man giebt dieses in groben Stücken in ein langes und weiteres Glasrohr, welches man zwischen der Gasleitungsröhre und dem Gasentwickelungsapparate einfügt. S. Fig. 22.

Statt des Chlorcalciums kann man auch concentrirte Schwefelsäure anwenden, eine Substanz, welche wo möglich noch begieriger wie Chlorcalcium Feuchtigkeit aufnimmt. Die einfachste Art der Anwendung besteht darin, dass man Bimsstein in kleinen Stücken mit Schwefelsäure befeuchtet in einem Thontiegel ausglüht, hierauf abermals mit concentrirter Schwefelsäure tränkt, und den Bimsstein hierauf in eine der Raumersparniss wegen Uförmig gebogene Röhre, Fig. 23, giebt, welche man zwischen dem Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre einschaltet. Statt des Bimssteins kann man endlich mit Schwefelsäure befeuchtete böhmische Glasperlen in die Trockenröhre bringen.

Beim Auffangen des Wasserstoffgases über Quecksilber verfährt man genau so, wie beim Auffangen der Gase über Wasser. Die Wannen sind aber des hohen Preises des Quecksilbers wegen kleiner, und entweder aus Marmor, Porzellan oder Gusseisen verfertigt.

Um das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffs anschaulich zu machen, verfährt man am einfachsten auf folgende Weise: Experimentelle Beweise:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert, und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem man sie an einen mit Wasserstoff gefüllten Gasometer, oder auch wohl an den Gasentwickelungsapparat, Fig. 22, anfügt, und so lange Wasserstoffgas einleitet, bis dass Wasserstoff sehr leicht,

Fig. 22.

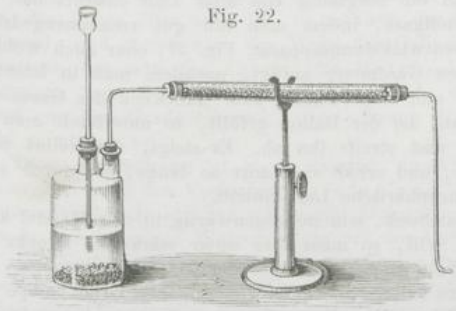
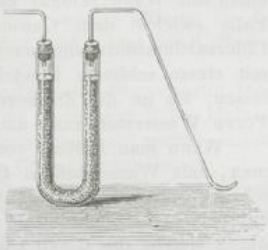
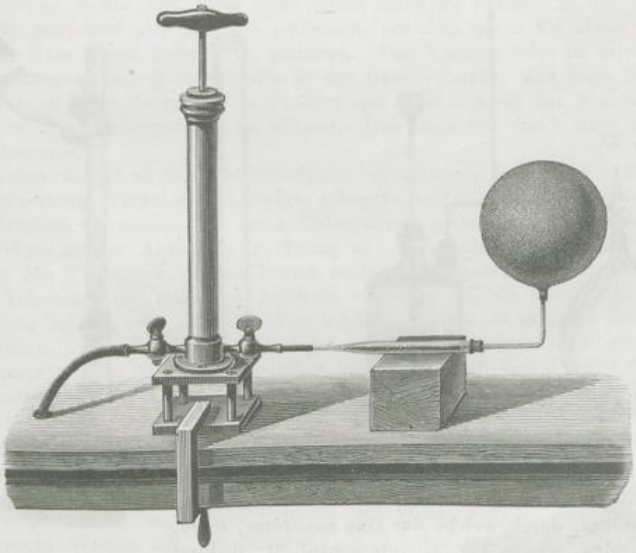


Fig. 23.



sie damit gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre, und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser dergestalt, dass ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Oeffnet man nun den Hahn, und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Grösse erlangt haben, und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden, und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 25 (a. f. S.) zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Fig. 24.



Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Glasröhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefalzt hat, so dass er gewissermassen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen eines Luftballons im Kleinen die Leichtigkeit des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 6 Zoll im Durchmesser habenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Collodium, wie man selbe im Handel bekommt, nachdem man ihn sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgase, indem man ihn gut zusammengedrückt mit seiner Oeffnung an den Gasentwickelungsapparat, Fig. 22, oder auch wohl an einen mit Wasserstoffgas gefüllten Gasometer anfügt, nachdem man in letzterem Falle zwichen dem Gasometer und dem Ballon zum Trocknen des Gases eine Chlorcalciumröhre angebracht hat. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen, und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke, und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus-, und atmosphärische Luft eintritt.

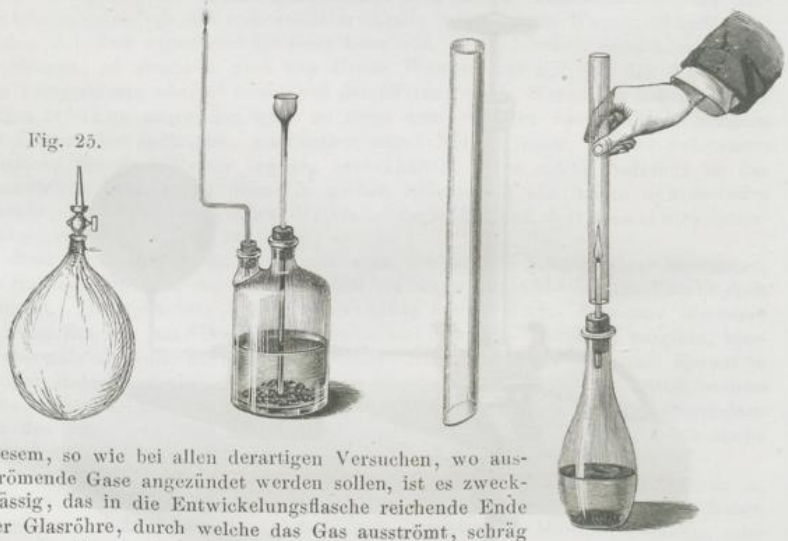
Wenn man Ballons von Cautchouk, wie sie gegenwärtig in den Handel kommen, mit Wasserstoffgas füllen will, so muss dies unter stärkerem Drucke geschehen. Zu diesem Behufe schaltet man zwischen den das Wasserstoffgas enthaltenden Gasbehälter und den zu füllenden Ballon eine einfache Druckpumpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas so lange in den Ballon eingepresst wird, bis er sich genügend gefüllt hat und prall geworden ist. Fig. 24 (a. v. S.) versinnlicht die Vorrichtung.

dass er brennbar.

Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten mittelst des beistehenden Apparates, Fig. 26, zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bayonettförmigen Röhre ausströmende Gas an, wenn die Gasentwickelung bereits einige Zeit im Gange war, und man sicher ist, dass alle atmosphärische Luft bereits ausgetrieben ist. Zündet man das ausströmende Gas vorher an, so erfolgt unausweichlich Explosion und Zertrümmerung des Apparates. Bei

Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28.

Fig. 25.



diesem, so wie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 27 veranschaulicht; dadurch

wird vermieden, dass die untere Oeffnung durch das sich bald in Tropfen verdichtende Wasser verstopft wird, indem sich stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmässige Ausströmung des Gases unterbricht.

Chemische Harmonika.

Hält man über den obigen, oder einen noch einfacheren Wasserstoffentwickelungsapparat, wie ihn Fig. 28 zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, einen kleinen vollkommen trockenen, nicht zu engen Glascylinder, wie es in der nebenstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist, oder in Ermanglung eines solchen Cylinders eine enge lange Flasche, so entsteht ein eigenthümlicher, durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem der Cylinder höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso nach der Weite des Cylinders, den man anwendet. Dieses Phänomen hat man die chemische Harmonika genannt. Nothwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dass die Gasentwicklung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Oeffnung der Röhre eng, und der Cylinder nicht zu niedrig sei.

Diese Erscheinung ist lange gänzlich unerklärt geblieben, gegenwärtig aber nimmt man nach den Versuchen Faraday's an, dass sie durch eine Reihe kleiner, in unmerklichen Intervallen erfolgender Detonationen hervorgebracht werde, indem sich das ausströmende Wasserstoffgas mit der Luft des Cylinders mischt.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, dass man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet, und der Mündung derselben einen brennenden Spahn nähert. Giesst man hierauf Wasser in die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen auch, dass die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt der Versuch, durch welchen man scheinbar Sauerstoff in Wasserstoffgas brennen lässt.

Experimentelle Beweise, dass die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich grosse Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Oeffnung heraus, und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mündung der Flasche lose verschliessenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche während des Hinaufführens, und brennt dann scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schliessen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden Gase einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, dass das Feuer an der Berührungsfläche der Gase entsteht, und auch hier ist es der Wasserstoff, der brennt. Das Product der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im Sauerstoffgase ist Wasser. Dies lässt sich durch einen einfachen Versuch beweisen.

dass das Product der Verbrennung Wasser ist,

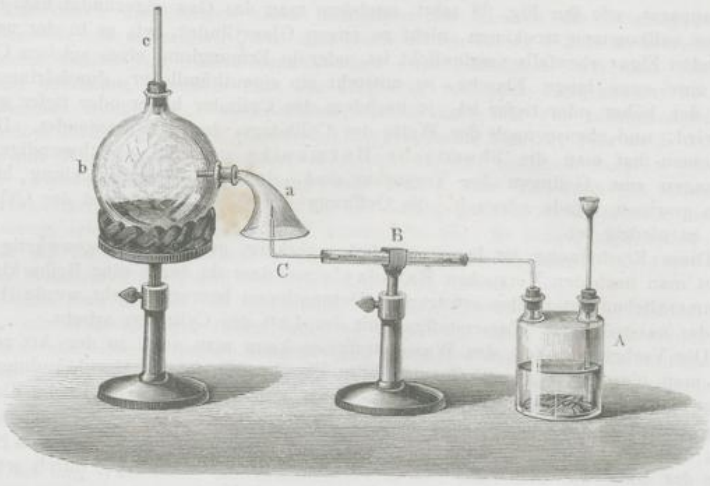
Fügt man nämlich an den Wasserstoffgasentwickelungsapparat *A*, Fig. 29 (a. f. S.) eine unter rechtem Winkel nach aufwärts gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre *C*, zündet das durch Chlorcalcium getrocknete sich entwickelnde Wasserstoffgas an der Ausströmungsöffnung an, und stülpt nun über die Flamme des Gases den Trichter *a*, dessen kurzer rechtwinklig gebogener Schnabel in die seitliche Tubulatur des Ballons *b* luftdicht eingefügt ist, so beschlagen sich die Wände des Ballons sehr bald mit Feuchtigkeit, welche zu grössern Tropfen zusammenfliesst. Die Röhre *c* dient dazu, dem überflüssigen nicht verdichteten Wasserdampf, so wie der atmosphärischen erwärmten Luft den Ausweg zu gestatten. Damit aber der Versuch beweisend sei, ist es nöthig, das Gas vorher durch Chlorcalcium zu trocknen, wie es in Fig. 29 auch durch die Röhre *B* angedeutet ist, weil sonst der Einwand gemacht werden könnte, das Wasser stamme von der aus der Entwickelungsflasche mit übergerissenen Feuchtigkeit.

dass der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung nach unten gekehrt heraus, und führt

sogleich, wie Fig. 30 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze verlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

Fig. 29.



Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise,

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, ist folgende, die sich auch durch ihre vollkommene Gefahrlosigkeit empfiehlt:

Fig. 30.

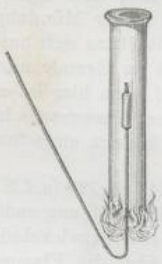


Fig. 31.

Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahn *r s* versehene Glasglocke *c*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Drittheilen mit Wasserstoffgas, und lässt dann in selbe noch so viel Sauerstoffgas aus einem Gasometer etc. eintreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist. Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahn *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann die Hähne und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne herab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemisch, und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schliesst man wieder die Hähne, schraubt die Blase sammt der dazu gehörigen Metallfassung ab, und schraubt an letztere nun eine feine Glasröhre. Bringt man nun die Mündung der letzteren in eine mit concentrirtem Seifenwasser gefüllte grosse Porzellanschüssel, öffnet hierauf den Hahn, und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in letzterem,

einen grossblasigen Schaum bildend, zahlreiche mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach der Entfernung der Blase mit einem glimmenden Spahn berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knalle verbrennen. Man muss die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen, und den Hahn wieder schliessen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodiren lassen, so muss man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich gross, so werden sie meist zerschmettert.

durch Platinschwamm.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen mit Knallgas, indem man sie zu zwei Drittheilen mit Wasserstoff und zu einem Drittheil mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche, und führt einen an einem ziemlich langen, an einem Ende nach abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

Fig. 32.

Um das Erglühen des Platinschwammes, wenn auf selben in der Luft Wasserstoffgas strömt, anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffgasentwickelungsapparates, am zweckmässigsten des in Fig. 26 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Factum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 32.

Döbereiner's Zündmaschine.

Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der Hahn *e* der das Glas *c* schliessenden übergreifenden Metallfassung geschlossen bleibt, da die Glocke *b* atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffgasentwickelung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Lässt man nun dieses Wasserstoffgas durch Oeffnen des Hahns auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Knallgas entzündet sich durch den elektrischen Funken.

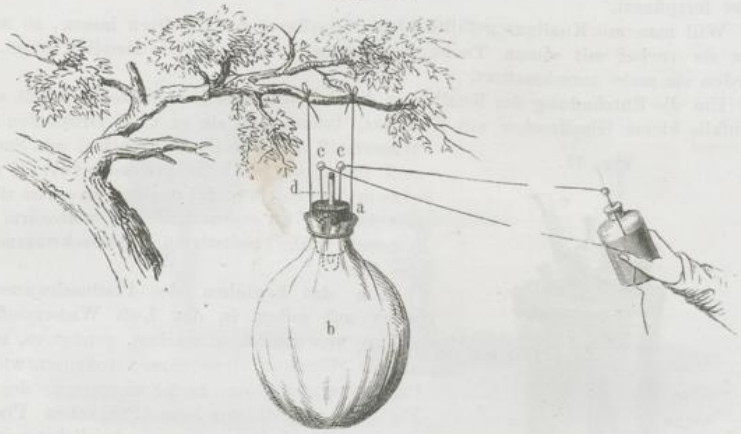
Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken bewerkstelligt man am besten auf folgende in Fig. 33 (a. f. S.) versinnlichte Weise.

Eine vorher möglichst von atmosphärischer Luft entleerte Blase *b* ist mit einem Korke *a* luftdicht verbunden, durch welchen in das Innere derselben zwei Messingdrähte *c c* eingeführt sind, die an ihrem oberen Ende in kleine Kugeln endigen, während ihre unteren Enden etwas gegeneinander umgebogen werden. Durch den Kork *a* geht ferner eine Glasröhre *d* in das Innere der Blase. Durch diese Glasröhre füllt man die Blase aus einem Gasometer oder dergleichen mit Knallgas an, verschliesst hierauf das obere Ende der Glasröhre luftdicht, und hängt die Blase an einen Baumast, oder einen beliebigen anderen passenden Gegenstand. Verbindet man hierauf die knopfförmigen Enden der beiden Drähte *c c* mit etwa 15 Schritte langen Metalldräthen, und bringt die Enden der letzteren, wie es Fig. 33 versinnlicht, mit der inneren und äusseren Belegung einer geladenen Leidener Flasche in Verbindung, so schlägt der elektrische Funken von einem Drahtende in der Blase zum andern über (letztere dürfen aber von einander nicht mehr wie ein Paar Linien abstehen), und entzündet das Knallgas, welches mit heftigem Knall und Lichterscheinung verbrennt. Nimmt man zu diesem Ver-

suche statt einer Blase eine Glasflasche, so wird diese zerschmettert, und es werden die Glassplitter weit umhergeschleudert.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht

Fig. 33.

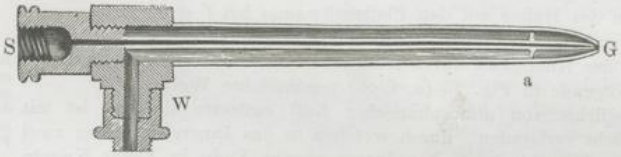


Knallgasgebläse.

in der Anwendung des Knallgasgebläses, von welchem es verschiedene Constructionen gibt, unter denen aber nachstehende wegen ihrer Einfachheit den Vorzug verdienen dürfte.

Bei allen Knallgasgebläsen kommt es darauf an, das Gasgemenge nicht aus einem gemeinschaftlichen Behälter ausströmen zu lassen, da sich sonst beim Anzünden die Verbrennung in das Innere dieser Behälter fortpflanzen und höchst gefährliche Explosionen veranlassen würde, sondern die einzelnen Gase aus verschiedenen Gasbehältern in eine Ausströmungsröhre zu leiten, in der sie sich erst nahe an der Mündung mit einander vermischen. Dies wird sehr zweckmässig durch das Ansatzrohr von Maugham bewerkstelligt, Fig. 34.

Fig. 34.

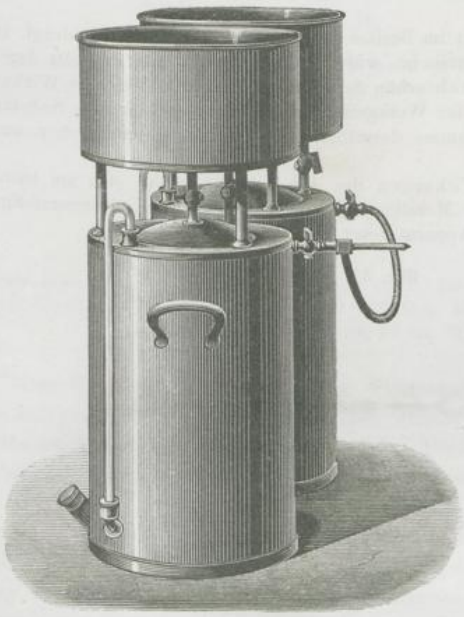


Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung *G* führenden, und einen weiteren bei *W* seitlich in das Rohr führenden und den ersteren umgebenden Canal: bei *a* ist an dem inneren Blaserohre ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet. Der Gebrauch dieses Rohres wird durch beistehende Fig. 35 versinnlicht.

Mittelst der am Ansatzrohr bei *S* befindlichen Schraube schraubt man das Ansatzrohr an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer, und verbindet die seitliche Oeffnung des Ansatzrohres bei *W* mittelst eines Cautchoukrohres mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasometer. Man lässt zuerst durch die Cautchoukröhre Wasserstoff einströmen, zündet dies nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei *G* an, und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffgasometer Sauerstoff zu. Die anfangs grosse Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in

einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, dass nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmilzt Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verdampft er sogar unter Funkensprühen.

Fig. 35.



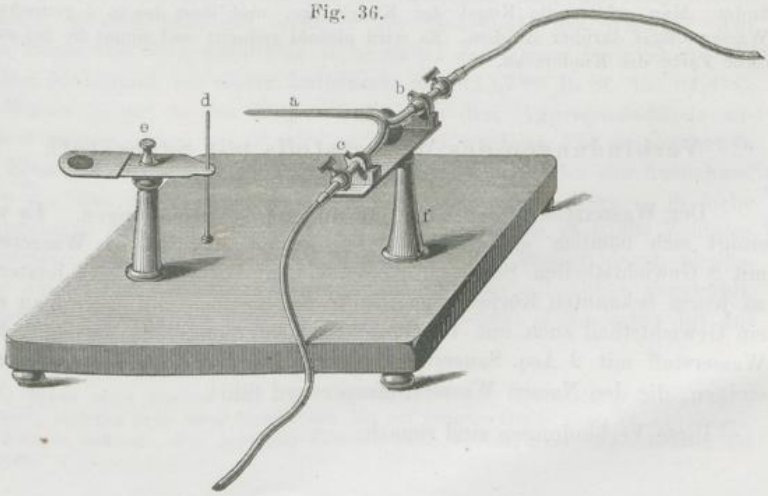
Drummond's Licht.

Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe eine fein zugespitzte Kreide, so wird dieselbe weissglühend, und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich, und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maassstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dass die Flamme einer Kerze als Schatten an einer hellen vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummond's Vorschlag zum Signallichte auf Leuchtthürmen, und neuerlichst auch zu den sogenannten *dissolving views* oder Nebelbildern benutzt.

Dissolving views.

Einen anderen ebenso bequemen Knallgasapparat versinnlicht Fig. 36. Durch *b* gelangt aus einem Gasometer Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die Löth-

Fig. 36.



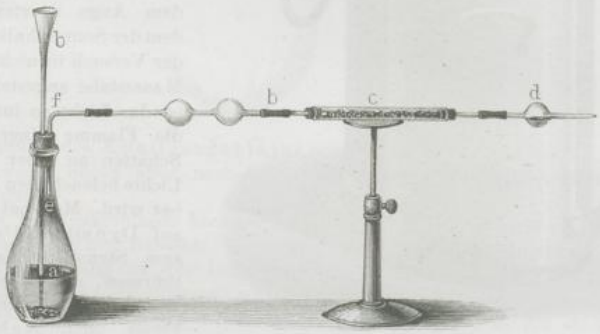
rohrspitze *a*, in der die beiden Gase bis zur Ausmündung getrennt strömen, und sich hier erst vermischen; *d* ist ein Metalldorn, der nach auf- und abwärts bewegt werden kann, und dazu bestimmt ist, die Kreide zum Drummond'schen Licht, den Pfeifenstiel mit dem Quarzsplitter etc. zu tragen. Derselbe lässt sich mittelst einer Vorrichtung bei *e* auch nach vor- und rückwärts schieben, auch die Vorrichtung *abc* ist auf dem Statif *f* um ihre Axe und nach auf- und rückwärts beweglich.

Für die Fälle, wo man nicht im Besitze der nöthigen Gasometer u. dergl. zur Anstellung der Knallgasgebläseversuche wäre, bemerke ich, dass mittelst der in Fig. 13 abgebildeten Mitscherlich'schen Schmelzlampe nahezu dieselben Wirkungen erzielt werden können. Da der Weingeist eine sehr wasserstoffreiche Substanz ist, so wird, wenn wir in die Flamme desselben Sauerstoffgas einleiten, eben auch eine Knallgasflamme erzeugt.

Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Die kräftig reducirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dass man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet. Einen hierzu dienenden Apparat zeigt Fig. 37.

Fig. 37.



Ein Wasserstoffentwicklungsapparat ist mit einer Chlorcalciumröhre *c*, und diese mit einer Kugelröhre *d* luftdicht verbunden, in welcher sich Kupferoxyd befindet. Man erhitzt die Kugel der Kugelröhre, und lässt das in *c* getrocknete Wasserstoffgas darüber strömen. Es wird alsbald reducirt und nimmt die bekannte rothe Farbe des Kupfers an.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen. Es vereinigt sich nämlich ein Gewichtstheil oder 1 Aequivalent Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder einem Aequivalent des letzteren, zu jenem bekannten Körper, den wir Wasser nennen, und es vermag sich ein Gewichtstheil auch mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, sonach 1 Aeq. Wasserstoff mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer zweiten Verbindung zu vereinigen, die den Namen Wasserstoffsuperoxyd führt.

Diese Verbindungen sind sonach:

I.

Wasserstoff . .	1 Aeq. . .	1 Gew.-Thl.	= HO, Wasserstoffoxyd
Sauerstoff . .	1 „ . .	8 „	oder Wasser.

II.

Wasserstoff . .	1 Aeq. . .	1 Gew.-Thl.	= HO_2, Wasserstoff-
Sauerstoff . .	2 „ . .	16 „	superoxyd.

Wasserstoffoxyd. — Wasser.

Formel HO. Aeq. = 9. Specif. Gewicht = 1. Des Dampfes (atm. L. = 1) 0,622. Absol. Gewicht 1 CC. bei + 4° C. und 760 Mm. B. St. = 1 Gramme. Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 88,89, Wasserstoff 11,11.

Eigenschaften.

Das Wasser stellt bei mittleren Temperaturen eine farblose, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit dar, nimmt aber schon bei diesen Temperaturen Gasgestalt an, es verdunstet. Dieser Uebergang des Wassers in den gasförmigen Zustand erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist, oder je geringer der Druck, der auf der Oberfläche des Wassers lastet. Bei einer Temperatur von 100° C. oder 80° R. und einem Luftdrucke von 760^{mm} B. St. beginnt es zu sieden, d. h. sich unter Erscheinung des sogenannten Kochens vollständig in Dampf zu verwandeln. Bei einem geringeren Luftdrucke beginnt das Wasser schon bei einer Temperatur zu sieden, die unter 100° C. liegt, und zwar erniedrigt sich der Siedepunkt mit Abnahme des Luftdrucks in einem bestimmten Verhältnisse. Da nun der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so sinkt auch mit letzterer der Siedepunkt des Wassers. Auf einem Berge von etwa 3400 Fuss Höhe siedet das Wasser bei etwa 98° C.; auf dem Montblanc bei einem Luftdruck von 423,7^{mm} B. St. bei 84,4° C. Das Wasser gehört zu den Körpern, die alle drei Aggregatzustände annehmen können; denn bei 0° wird es fest, es wird zu Eis, es gefriert [1]).

Das Wasser hat bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft des Wassers ist die Ausnahme, die es von dem allgemeinen Gesetze macht, wonach die Körper, je mehr sie abgekühlt werden, desto mehr sich zusammenziehen, d. h. ihr Volumen vermindern. So wie alle Körper, dehnt sich das Wasser durch Erwärmung aus; wird bis auf 100° C. erwärmtes Wasser allmählich abgekühlt, so zieht es sich immer mehr zusammen, bis seine Temperatur bis auf

[1]) Wenn man Wasser sehr allmählich abkühlt und der vollkommensten Ruhe überlässt, so kann man seine Temperatur bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigen, ohne dass es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt aber augenblicklich das Gefrieren.

+ 4° C. gesunken ist; wird es nun noch weiter abgekühlt, so fängt es an, sich wieder auszudehnen, bis es 0° erreicht hat, und gefriert. Das Wasser hat sonach bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit, d. h. es nimmt bei gleichem Gewichte bei dieser Temperatur den kleinsten Raum ein. Diese Anomalie erklärt, warum Eis einen grösseren Raum einnimmt, als Wasser, und warum verschlossene, mit Wasser vollkommen gefüllte Gefässe springen, wenn die Temperatur so sehr sinkt, dass das in ihnen enthaltene Wasser gefriert. Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren erfolgt mit unwiderstehlicher Gewalt, und zersprengt die festesten Bausteine, die dicksten Bomben. Diese Anomalie erklärt ferner, warum Eis leichter als Wasser ist. In der That, setzen wir das specifische Gewicht des Wassers = 1, so ist das des Eises = 0,94. Wird Wasser von 0° C. erwärmt, so zieht es sich zusammen, bis es die Temperatur von 4° C., seine grösste Dichtigkeit, erreicht hat; dann aber dehnt es sich aus, und fährt fort sich auszudehnen, bis es in Dampf verwandelt ist.

Wichtige Consequenzen dieser Anomalie.

Wasserdampf, Dunst, Nebel, Wolken.

Der Wasserdampf oder das Wassergas, aus Wasser bei 100° C. entstanden, nimmt einen 1700mal grösseren Raum ein, als das tropfbar flüssige Wasser; unter 100° C. abgekühlt wird der Wasserdampf wieder flüssig. Im gewöhnlichen Zustande ist der Wasserdampf vollkommen durchsichtig und unsichtbar. Der sichtbare Wasserdampf, der sich über der Oberfläche heissen Wassers zeigt, ist theilweise bereits verdichtetes Wasser, unendlich kleine Bläschen bildend. Dasselbe sind Nebel und Wolken.

Schnee- und Eiskrystalle.

Das Festwerden des Wassers, das Gefrieren desselben ist eine wahre Krystallisation. Die Krystallform des Wassers ist nicht immer sehr deutlich im Eise ausgesprochen; doch lässt sich an den Eisblumen an unseren Fenstern im Winter, und an den Schneeflocken, die aus einer grossen Anzahl regelmässig gruppirter Krystalle bestehen, nachweisen, dass die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind in der Regel abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich im Allgemeinen mehr auf, wie in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt beim Erkalten einen Theil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heisst dann eine kalt gesättigte.

Zerfliessliche und verwitternde Substanzen.

Manche Substanzen sind in Wasser so sehr löslich, dass sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich in selbem aufzulösen. Solche Substanzen zerfliessen an freier Luft, und werden deshalb zerfliessliche genannt. Andere Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab, und zerfallen dabei, anfänglich krystallisirt, zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Auch Gase sind in Wasser löslich, oder, wie man sich gewöhnlich aus-

drückt, werden davon absorbirt. Die Löslichkeit der Gase ist aber ebenfalls sehr verschieden, und von der Temperatur und dem auf dem Wasser lastenden Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers, und je grösser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Das Wasser ist an und für sich ein indifferenter Körper, und besitzt weder die Eigenschaften einer Säure, noch die einer Base; es geht aber ebensowohl mit Säuren als mit Basen chemische Verbindungen ein, welche man Hydrate nennt. Man sagt daher auch wohl, das Wasser spiele bald die Rolle einer Säure, bald die einer Base, indem es in den Verbindungen mit Säuren die Stelle der Base, und in jenen mit Basen jene der Säure einnimmt. Verbindungen des Wassers.

Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoffe im Wasser eine bedeutende ist, so erfolgt doch die Zersetzung des Wassers auf mannigfache Weise. Der einfachste Weg, um das Wasser in seine beiden Bestandtheile zu zerlegen, ist der galvanische Strom, wodurch es in Sauerstoff und Wasserstoff zerfällt. Wenn dieser Versuch ausgeführt wird, so beobachtet man, dass das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs beträgt; da nun das Wasser aus 1 Aeq. oder 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 1 Aeq. oder 8 Gewichtstheilen Sauerstoff besteht, so nimmt 1 Gewichtstheil Wasserstoff einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoff, oder mit anderen Worten 1 Aeq. Wasserstoff entspricht 2 Volumina, und 1 Aeq. Sauerstoff 1 Volumen. Zersetzung desselben.

Bei der Bildung von Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet man dem entsprechend, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden, und das Volumen des dadurch sich bildenden Wassergases beträgt nicht 3, sondern 2 Volumina. Es findet sonach Condensation statt.

Da, wie bereits Seite 62 auseinandergesetzt wurde, die specifischen Gewichte der sich verbindenden Gase das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Gase vereinigen, so muss sich aus den specifischen Gewichten des Wasserstoffs und Sauerstoffs unter Zugrundelegung des Umstandes, dass sich zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff verbinden, die Zusammensetzung des Wassers berechnen lassen.

2 Vol. Wasserstoff = 2 × 0,0692 wägen .	0,1384
1 „ Sauerstoff wägt	1,1056
Das entstandene Wasser . .	1,2440

In 1,2440 Wasser sind 1,1056 Sauerstoff enthalten, sonach in 100: 88,87, denn

$$1{,}2440 : 1{,}1056 = 100 : 88{,}87.$$

Es sind ferner in 100 Thln. Wasser 11,13 Thle. Wasserstoff enthalten, denn

$$1{,}2440 : 0{,}1384 = 100 : 11{,}13,$$

und es verhalten sich 0,1384 : 1,1056 wie 1 : 8, d. h. die respectiven Aequivalente.

Das Gewicht des durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas gebildeten Wasserdampfs, d. h. das Gewicht des Volumens Wasserdampf, welches dabei gebildet wird, beträgt 1,2440. In dieser Zahl ist aber das specifische Gewicht des Wasserdampfes, d. h. das Gewicht eines Volumens Wasserdampf gerade zweimal enthalten, denn 0,622 · 2 = 1,2440, es beträgt mithin das Volumen des gebildeten Wasserdampfs 2 Volumina. Der Raum, welchen mithin der gebildete Wasserdampf einnimmt, ist nicht grösser, wie der von den 2 Vol. Wasserstoff vor der Vereinigung erfüllte, und bei der Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff findet eine Condensation um $^1/_3$ statt. Vgl. S. 62. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes wurde durch genaue Versuche = 0,622 gefunden.

Das Wasser wird unter Freiwerden des Wasserstoffs durch alle jene Stoffe zersetzt, die wir bereits bei Gelegenheit der Darstellung des Wasserstoffs erwähnt haben, sonach durch Kalium, Natrium und andere Metalle, durch glühendes Eisen, durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch Eisen unter gleichen Bedingungen, durch Chlor u. dgl. m.

Bildung des Wassers.

Ebenso ist auch die Bildung des Wassers bereits beim Wasserstoff besprochen worden. Das Product der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff durch Verbrennung des ersteren und durch die oben beim Wasserstoff ausführlich erörterten Momente ist stets Wasser. Ebenso erhält man Wasser durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde, und durch Compression von Knallgas.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf unserem Planeten, und es findet sich daselbst als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, Mineralwasser, ferner in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Schnee, Hagel, Reif, als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Krystall- und Hydratwasser in Mineralien, und endlich als allgemeiner Bestandtheil thierischer und pflanzlicher Organismen. Wasser ist ferner eines der Producte der Verbrennung aller organischen Körper und des Athmungsprocesses der Thiere. Die Ausathmungsluft der Thiere ist mit Wasserdampf nahezu gesättigt.

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluss- und anderes Wasser, ist kein reines Wasser, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen, und ausserdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlensäure näher kennen lernen werden, aufgelöst. Ausserdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt das Wasser aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Theil sogenannte Salze, zum Theil organische Stoffe. Ein grösserer Gehalt an gewissen Salzen macht das Wasser zu dem, was man hartes Wasser

Luftgehalt desselben.

nennt. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flusswassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmässige, doch giebt es auch sogenannte heisse Quellen oder Thermen, deren Temperatur + 70 bis 90° C. und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geyser auf Island). Solche Quellen erhalten ihre Wärme, nach der nun herrschenden Ansicht, entweder von Vulkanen und noch nicht erkalteten vulkanischen Massen, oder daher, dass sie aus grosser Tiefe kommen, wo die Temperatur der Erde noch so hoch ist. Es ist nämlich nachgewiesen, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt, und es sprechen viele Gründe für die Annahme, dass sich der Erdkern im feurig-flüssigen Zustande befindet. Quellen, welche eine so hohe Temperatur besitzen, sind zuweilen arm an festen Bestandtheilen, meist aber sehr reich daran.

Temperatur der Quellen.

Thermen.

Mineralwässer oder Mineralquellen sind Wässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Es gehören dazu sonach auch die Thermen. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an einen oder andern Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Kochsalzquellen, Säuerlinge, Stahlquellen u. s. w.

Mineralwässer.

Ein Theil der im gewöhnlichen und im Mineralwasser enthaltenen festen Bestandtheile ist nur mit Beihülfe der im Wasser enthaltenen freien Kohlensäure aufgelöst. Wird Wasser zum Kochen erhitzt, so entweicht letztere, und gewisse feste Stoffe scheiden sich aus. Hierauf gründet sich die Bildung jener erdigen Incrustationen in den Dampfkesseln, welche man Kesselstein nennt. Da aber Wasser schon durch blosses Stehen einen Theil seiner Kohlensäure verliert, so scheidet sich auch ohne Erwärmung ein Theil dieser Stoffe in unseren Wasserflaschen ab, und zwar in Gestalt jenes bekannten Beschlages, den dieselben zuweilen zeigen. Davon, dass gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Porzellanschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers durch Erwärmen desselben ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand, während reines Wasser sich dabei ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt.

Regen- und Schneewasser sind beinahe reines Wasser, da es aber gewöhnlich, bevor man es auffängt, auf die Dächer fällt, so enthält es dann immer etwas von fremden Substanzen aufgelöst, auch führt das Regenwasser viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst, oder als Staub mit herab und enthält constant Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak.

Regen- und Schneewasser.

Darstellung reinen Wassers. Reines Wasser kann man mittelst aller jener Methoden erhalten, durch die man die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff bewirkt. Die einfachste, ausgiebigste und daher auch allein gebräuchliche besteht aber in der Destillation gewöhnli-

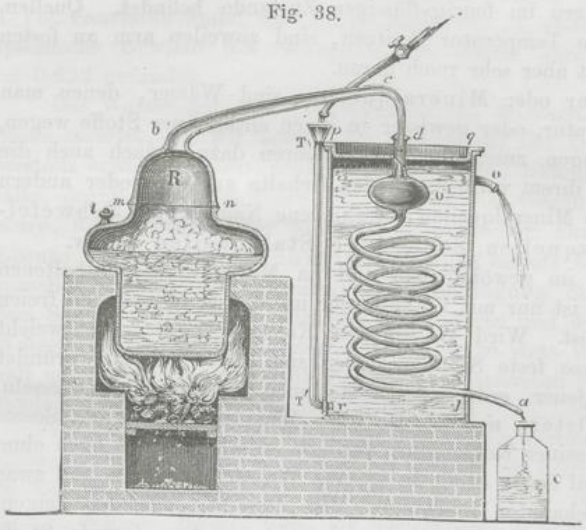
Darstellung reinen Wassers.

chen, am besten Flusswassers, wobei die Gase entweichen, die aufgelösten festen Stoffe im Destillationsgefässe zurückbleiben und das reine Wasser, welches in Gasgestalt als Wasserdampf übergeht, sich bei gehöriger Abkühlung in der Vorlage in flüssiger Gestalt ansammelt. Diese Operation wird gewöhnlich im Grossen ausgeführt. Solches Wasser heisst destillirtes.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grossen wird mittelst verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen übrigens nebenstehende Fig. 38 eine der gewöhnlichsten Constructionen versinnlicht.

Fig. 38.



Destillation des Wassers im Grossen.

Das Destillationsgefäss ist eine grosse kupferne Blase *A*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase schliesst sich der sogenannte Helm *R* an, der in ein gebogenes kupfernes Rohr *b*, *c*, *d* endigt. Letzteres ist mit einem ebenfalls aus Kupfer gefertigten sogenannten Schlangenrohr in luftdichte Verbindung gesetzt, welches sich in einem Kühlfasse *p*, *q*, *r*, *j* befindet. Dieses ist mit kaltem Wasser stets gefüllt, welches durch die Trichterröhre *T T''* zufliesst, während das erwärmte bei *o* abfliesst. Die Oeffnung *t* in der Blase dient dazu, das zu destillirende Wasser in die Blase einzufüllen. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst, da ersteres stets vom kalten Wasser umgeben ist, abgekühlt, verdichtet, und fliessen aus der Mündung *a* als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäss *c*. Um Brennmaterial zu sparen, wird das bei *o* abfliessende warme Kühlwasser zur Speisung der Destillirblase benutzt. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein.

Wasserbäder.

Eine sehr bemerkenswerthe Anwendung, welche man in der praktischen Chemie vom Wasser macht, ist die Einrichtung der sogenannten Wasserbäder. Diese Apparate dienen dazu, Flüssigkeiten, welche feste Stoffe aufgelöst enthalten, abzudampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in fester Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, dass sie sich bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, wo die Temperatur leicht höher steigt, auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Aufspritzen Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen auf's Sorglichste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum

Abdampfen die Wasserbäder. Es sind dies in ihrer einfachsten Construction kupferne Kesselchen mit übergreifendem Rande, und von der in Fig. 39 abgebildeten

Fig. 39.

Fig. 40.

Form. Beim Gebrauche werden dieselben mit Wasser nahezu gefüllt, in einen passenden Dreifuss gestellt, mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe erwärmt, und nun die Porzellanschale mit der abzudampfenden Flüssigkeit auf das kupferne Kesselchen gestellt. Da eine siedende Flüssigkeit die constante Temperatur ihres Siedepunktes beibehält, so lange sie nicht gänzlich verdampft ist, und das Wasser bei 100° C. siedet, so kann die Temperatur des Wassers im Wasserbade auch nicht höher steigen, und die darauf gestellte abdampfende Flüssigkeit kann auch nicht heisser werden. Fig. 40 versinnlicht die ganze Vorrichtung.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers veranschaulicht man am besten durch den von Buff angegebenen Apparat Fig. 41. **Elektrolytische Zersetzung des Wassers.**

Fig. 41.

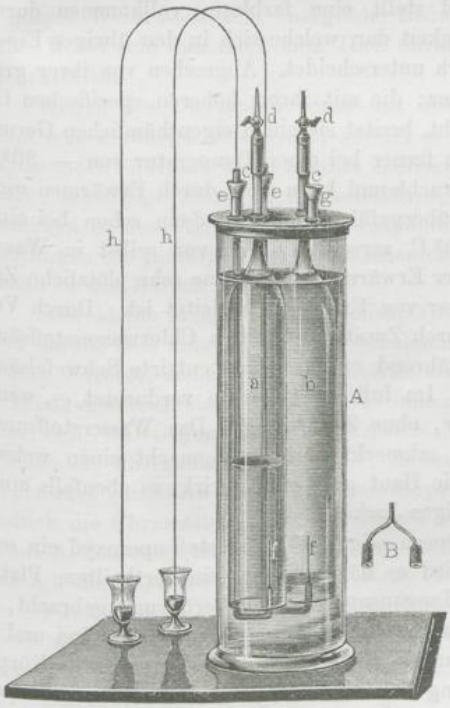


Fig. 42.

Der Glascylinder *A* ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnungen *cc* gehen die Hülsen der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche sich in die Platindrähte *ff* endigen. Ihr unterer gebogener Theil enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung *g* wird das zu zersetzende mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser eingefüllt. Werden die Poldrähte mit einer galvanischen Batterie in Verbindung gesetzt, so entwickelt sich am positiven Polende der Sauerstoff, und am negativen der Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs genau das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Oeffnen des Hahns *dd* kann man die Gase getrennt austreten lassen. Will man sie vereinigt austreten lassen, so kann man dies durch einen Bügelröhrenfortsatz *B* bewirken, der dem des Knallgasgebläses, Fig. 36, entspricht, und durch Cautchoukröhren mit *dd* in Verbindung gesetzt wird.

Der einfachste Apparat zur Wasserzersetzung ist der in Fig. 42 (a. v. S.) abgebildete; er bedarf keiner näheren Erläuterung.

Wasserstoffsuperoxyd.

Formel HO_2. Aeq. 17. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1) Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 94,12, — Wasserstoff 5,88.

Eigenschaften.

Das Wasserstoffsuperoxyd stellt eine farblose, vollkommen durchsichtige, wasserähnliche Flüssigkeit dar, welche sich in den übrigen Eigenschaften vom Wasser wesentlich unterscheidet. Abgesehen von ihrer grösseren syrupähnlichen Consistenz, die mit ihrem höheren specifischen Gewichte im Zusammenhange steht, besitzt sie einen eigenthümlichen Geruch. Das Wasserstoffsuperoxyd kann ferner bei einer Temperatur von — 30° C. noch nicht zum Gefrieren gebracht und kann auch durch Erwärmen nicht in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, denn schon bei einer Temperatur von + 15 bis 20° C. zersetzt es sich von selbst in Wasser und Sauerstoffgas; bei stärkerer Erwärmung tritt eine sehr plötzliche Zersetzung ein, die zuweilen sogar von Explosion begleitet ist. Durch Vermischung mit Wasser und durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wird es etwas beständiger, während es durch concentrirte Schwefelsäure ziemlich rasch zersetzt wird. Im luftleeren Raume verdunstet es, wenngleich schwieriger wie Wasser, ohne Zersetzung. Das Wasserstoffsuperoxyd bleicht Pflanzenfarben, schmeckt herbe und macht einen weissen Fleck auf der Zunge. Auf die Haut gebracht bewirkt es ebenfalls einen weissen Fleck und erregt heftiges Jucken.

Zu gewissen anderen Körpern zeigt das Wasserstoffsuperoxyd ein sehr merkwürdiges Verhalten. Wird es nämlich mit fein zertheiltem Platin, Gold, Silber, Osmium oder Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück, ohne dass die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuper-

oxyd aber eine Säure zu, so geht auch die Hälfte des Sauerstoffs von diesem gasförmig fort, und es bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und Sauerstoff, welcher entweicht, zersetzt, mit dem letztern aber entweicht auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwickelung. Manche organische Substanzen, wie Blut oder der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxyds. Setzt man zu dem Wasserstoffsuperoxyd, wenn es sich durch Erwärmen oder durch Contact mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen bewirken noch viele andere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes. So wird Uebermangansäure dadurch zu Manganoxyd, und bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul reducirt, Chromsäure zu Chromoxyd, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, Silbersuperoxyd zu Silberoxyd, unterchlorigsaures Natron setzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um, aus welcher Thatsache hervorgeht, dass das Wasserstoffsuperoxyd nothwendiger Weise auch sehr energische Reductionswirkungen hervorbringen kann, wobei sein Sauerstoff zum Theil entweicht, und gewöhnliches Wasser zurückbleibt.

Wegen des Umstandes, dass das Wasserstoffsuperoxyd leicht einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt, gehört es anderseits zu den sehr kräftig oxydirenden Substanzen; so oxydirt es Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd, und scheidet aus Jodkalium freies Jod ab, indem es das Kalium oxydirt.

Sehr kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd in einer Flüssigkeit erkennt man daran, dass eine solche mit Jodkaliumkleister und etwas Eisenvitriollösung versetzt, alsbald blaue Jodstärke abscheidet. Andere empfindliche Erkennungsmittel sind Ferridcyankalium mit Eisenoxydlösung, aus welcher sich bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd sofort Berlinerblau abscheidet, übermangansaures Kali, dessen verdünnte rothe Lösung bei Gegenwart von Säure durch Wasserstoffsuperoxyd sofort entfärbt wird, und endlich die Chromsäure, deren verdünnte schwefelsäurehaltige Lösung mit etwas Aether versetzt, die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd dadurch anzeigt, dass sich der Aether blau färbt (Ueberchromsäure).

Vorkommen. Das Wasserstoffsuperoxyd findet sich in der Natur nicht und kann auch nicht unmittelbar aus seinen Elementen gebildet werden. Vorkommen.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes ist eine

sehr umständliche, und soll daher hier nur in den allgemeinsten Umrissen angedeutet werden. Sie beruht darauf, dass man ein Superoxyd eines Metalls, des Baryums, welches die Formel BaO_2 besitzt, mit einer Verbindung zusammenbringt, die Chlorwasserstoff heisst und aus Chlor und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist ClH. Indem nun Baryumsuperoxyd mit Chlorwasserstoff zusammenkommt, tritt das Chlor an das Baryum, damit eine Verbindung, Chlorbaryum, bildend, und der Wasserstoff verbindet sich mit den 2 Aeq. Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung

$$BaO_2 + ClH = BaCl + HO_2$$

ausgedrückt, und durch nachstehendes Schema veranschaulicht:

Baryumsuperoxyd	Baryum . . . . Ba	$BaCl$
	Sauerstoff . . . O_2	HO_2
Chlorwasserstoff	Chlor Cl	
	Wasserstoff . . H	

Auch durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Die Zersetzung in diesem Falle erfolgt nach nachstehender Formelgleichung:

$$BaO_2 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + HO_2.$$

Endlich erhält man eine wenngleich verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, indem man einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch destillirtes Wasser leitet, dem man von Zeit zu Zeit etwas Baryumsuperoxyd zusetzt ($BaO_2 + HO + CO_2 = BaO, CO_2 + HO_2$). Nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen bei der langsamen Oxydation von Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Wismuth oder Kupfer bei Gegenwart von Wasser, ferner bei der langsamen Verbrennung des Aethers. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich übrigens auch durch Behandlung anderer Superoxyde mit Säuren, so des Kalium- und Natriumsuperoxydes.

Wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung findet das Wasserstoffsuperoxyd keinerlei Anwendung. Doch würde es von grosser Wichtigkeit sein, eine Methode zu besitzen, durch die es leichter dargestellt werden könnte, da es gewiss wegen seiner energischen Einwirkung auf die Körper sehr zahlreicher Anwendungen fähig wäre. Auch würde dann vielleicht durch ausgedehntere Untersuchungen mehr Licht über sein bisher in vielen Punkten so räthselhaftes Verhalten verbreitet werden. Es ist der Erwähnung werth, dass man bereits versucht hat, es bei Zersetzungskrankheiten des Blutes: beim Typhus, als Heilmittel anzuwenden.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum.*

Symbol N. Aeq. 14. Specif. Gewicht 0,972 (Atmosph. Luft = 1). Absol. Gewicht 1000 CC. bei 0^0 und 760 Mm. B. St. wiegen 1,2519 Grm.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes Gas, welches sich durch sein Ansehen ebenso wenig wie die beiden vorhergehenden Gase von der atmosphärischen Luft unterscheiden lässt. Es ist etwas leichter wie letztere, und besitzt eine um ein Geringes grössere Strahlenbrechung. Seine hervorragendsten Kennzeichen sind vorzugsweise negative. Es ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht, brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, es ist nicht respirabel, Thiere ersticken daher darin (daher der Name Stickstoff, und Azotum von *α* privat. und *ζωη*, Leben), ohne dass es aber positiv schädlich wäre, d. h. ohne dass es in verdünntem Zustande mit anderen respirabeln Gasen gemengt giftig wirkte. In Wasser ist es sehr wenig löslich und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Wegen dieser negativen Eigenschaften kann man das Stickstoffgas nur durch die Abwesenheit aller jener Charaktere erkennen, die anderen Gasen zukommen. Eigenschaften.

Auch die Affinitätsverhältnisse des Stickstoffs sind vorzugsweise negativer Art. Der Stickstoff hat nämlich eine verhältnissmässig geringe Verwandtschaft zu anderen Elementen und geht mit ihnen nur schwierig Verbindungen ein. Er verbindet sich zwar mit Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Kohlenstoff, Metallen, und sind namentlich in letzterer Zeit mehrere Verbindungen des Stickstoffs mit Metallen und Metalloiden auch auf directem Wege dargestellt, allein diese Verbindungen sind, einmal dargestellt, im Allgemeinen durch eine geringe Beständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung, in ihre Bestandtheile zu zerfallen, ausgezeichnet.

Vorkommen. Reiner Stickstoff als solcher scheint sich in der Natur nicht vorzufinden, allein mit Sauerstoff und sehr geringen Quantitäten anderer Stoffe gemengt findet er sich in der uns umgebenden atmosphärischen Luft, von der er ungefähr $^4/_5$ ausmacht. 100 Raumtheile atmosphärischer Luft enthalten nämlich 79 Proc. Stickstoff. Er findet sich ferner an andere Elemente chemisch gebunden in den salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium, von Nitrum: Salpeter und *γενναω*), in dem Ammoniak, im Meteoreisen, und als Bestandtheil vieler pflanzlichen und thierischen Stoffe. Namentlich von letzteren enthalten die wichtigsten und für das Leben der Thiere bedeutungsvollsten, wie die Bestandtheile des Blutes, der Muskeln, der Nerven, Stickstoff. Vorkommen.

Darstellung. Die gewöhnlichsten Methoden der Darstellung des Stickstoffs beruhen darauf, dass man der atmosphärischen Luft, wie bereits oben erwähnt im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, Darstellung.

den letzteren durch Substanzen entzieht, die wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff sich leicht damit verbinden. Zu diesen Substanzen gehören der Phosphor, andere brennbare Körper und gewisse Metalloxyde. Wenn man in atmosphärische Luft, die über Wasser abgesperrt ist, Phosphor bringt und diesen anzündet, so verbindet sich der verbrennende Phosphor mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu Phosphorsäure, die sich im Sperrwasser allmählich auflöst, und das rückständige Gas ist Stickstoff, durch eine sehr geringe Menge des in der Luft vorhandenen Kohlensäuregases verunreinigt. So wie der Phosphor entzieht jeder in der Luft brennende Körper derselben Sauerstoff, und lässt, wenn die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume vor sich geht, Stickstoff zurück. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann der Phosphor der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, indem er sich mit letzterem auch so allmählich verbindet, doch ist dazu längere Zeit nöthig. Eine gewöhnliche Methode, die ein sehr reines Gas liefert, besteht darin, der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff durch glühendes Kupfer zu entziehen, welches sich dabei mit dem Sauerstoff chemisch vereinigt. Hat man die atmosphärische Luft, bevor man sie über das glühende Kupfer streichen lässt, vorher durch Röhren geleitet, in welchen sich Substanzen befinden, welche die in ihr enthaltenen geringen Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf zurückhalten, so erhält man auf diesem Wege sehr reines Stickstoffgas.

Sehr häufig bereitet man sich sehr reines Stickstoffgas auf einem andern Wege, indem man nämlich einer chemischen Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, welche den Namen Ammoniak führt, den Wasserstoff durch Chlor entzieht, ein Element, welches sich, wenn es mit Ammoniak in Berührung kommt, mit dem Wasserstoff chemisch vereinigt und dadurch den Stickstoff in Freiheit setzt. Da die Formel des Ammoniaks

$$N H_3$$

ist, so wird der Vorgang durch folgende Formelgleichung veranschaulicht:

$$N H_3 + 3 Cl = 3 ClH + N$$

Auch durch Kochen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak wird reines Stickstoffgas erhalten. Dieses Salz zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser.

Zu den Substanzen, welche der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, gehören auch gewisse organische, darunter Gallus- und Pyrogallussäure, von denen namentlich letztere bei Gegenwart von Alkalien dies sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, dass durch den Athmungsprocess die Luft in der Weise verdorben werde, dass eine eigenthümliche unathembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Einige Jahre später ermittelten Scheele und Lavoi-

sier fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und somit auch die Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte ihn Azotum und Chaptal Nitrogenium.

Chemische Technik und Experimente.

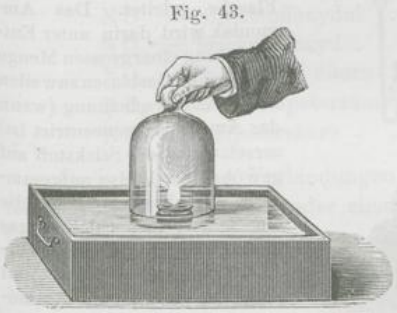
Darstellung des Stickstoffs

Wenn es sich nicht gerade darum handelt, absolut reines Stickstoffgas zu erhalten, sondern zunächst nur darum, die wesentlichsten Eigenschaften desselben kennen zu lernen, und zu zeigen, dass nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Bestandtheil derselben zurückbleibt, so verfährt man am Einfachsten wie folgt:

durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft,

Man bringt einen flachen grossen Kork, einen sogenannten Spundkork auf das Wasser der pneumatischen Wanne, stellt auf selben ein kleines Porzellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen Phosphor befindet, zündet letzteren an, und stürzt nun über diese Vorrichtung eine grosse Glasglocke derart, dass ihr unterer Rand etwa einen Zoll tief in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Indem der Phosphor verbrennt, entzieht er der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff, indem er sich damit zu Phosphorsäure verbindet, die im Wasser sich sogleich auflöst, und in Folge dessen zeigt sich nach dem Verlöschen des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa $\frac{1}{5}$ vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und ausserdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist. Das Experiment veranschaulicht Fig. 43.

Fig. 43.

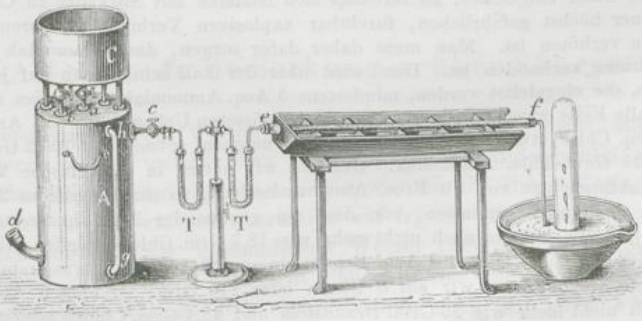


Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer,

Ganz reinen Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf vorgängig befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet, Fig. 44.

Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspähnen, legt sie in einen sogenannten Verbrennungsofen, und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei Uförmige Glasröhren *TT*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist,

Fig. 44.



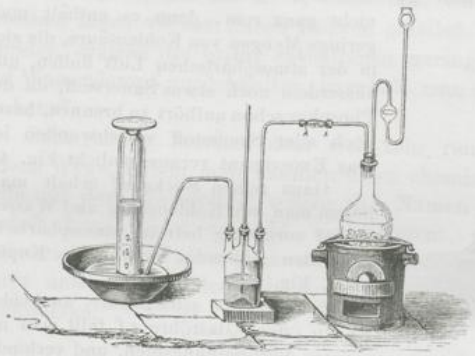
welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *e* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun durch glühende Kohlen die Kupferdrehspähne, und lässt aus dem Gasometer langsam atmosphärische Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspähne, giebt an diese ihren sämmtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, und der Stickstoff tritt durch das Gasleitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne, und kann hier aufgefangen werden. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgefangen werden, will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muss er über Quecksilber aufgesammelt werden. Auch vorher getrocknete Gase werden nämlich über Wasser aufgefangen wieder feucht, indem das Wasser auch bei gewöhnlichen mittleren Temperaturen eine gewisse Dampftension besitzt, d. h. zum Theile gasförmig wird, und das Wassergas sich dann dem über Wasser stehenden Gase beimischt.

durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak.

Eine andere Methode reines Stickstoffgas zu erhalten besteht, wie bereits oben erwähnt wurde, darin, Ammoniak durch Chlor zu zersetzen. Die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. Den dazu dienenden Apparat veranschaulicht Fig. 45.

Aus dem Kolben wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt, und dieses in eine mit wässrigem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Flasche geleitet. Das Ammoniak wird darin unter Entwickelung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen zuweilen unter Feuererscheinung (wenn das Ammoniak concentrirt ist) zersetzt, und der Stickstoff auf gewöhnliche Weise aufgesammelt. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten, und dahin zu sehen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Aeq. Chlor 1 Aeq. Ammoniak zersetzen, werden 3 Aeq. Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit drei weiteren Aequivalenten des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen; $3\,ClH$ und $3\,NH_3$ geben $3\,(NH_3, ClH)$. Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt, und es wird fort Chlor eingeleitet, so vereinigt sich letzteres mit Stickstoff zu Chlorstickstoff, einer höchst gefährlichen, furchtbar explosiven Verbindung, deren Bildung daher zu verhüten ist. Man muss daher dafür sorgen, dass Ammoniak stets im Ueberschusse vorhanden ist. Dies wird aber der Fall sein, wenn auf je 3 Aeq. Chlorgas, die eingeleitet werden, mindestens 5 Aeq. Ammoniak vorhanden sind. Es ist für alle Fälle zweckmässiger, einen noch grösseren Ueberschuss von Ammoniak, auf 3 Aeq. Chlor etwa 8 Aeq. Ammoniak, zu nehmen, sonach auf 106,2 Gew.-Thle. Chlor 136 Gew.-Thle. Ammoniak. Gesetzt, wir hätten in der Flasche 240 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Ammoniakgehalt, so sind in diesen 240 Grm. 24 Grm. Ammoniak enthalten, von dem ein genügender Theil unzersetzt bleibt, wenn wir dem Gewichte nach nicht mehr wie 18,7 Grm. Chlor einleiten ($136 : 106,2 = 24 : x = 18,7$). Da nun 1 Aeq. Braunstein und 2 Aeq. Chlorwasserstoff 1 Aeq. Chlor liefern, so dürfen wir auf 8 Unzen oder 240 Grm. der obigen Ammoniakflüssigkeit nicht mehr wie 23 Grm. Braunstein und 38,4 Grm. Chlorwasserstoffsäure-

Fig. 45.



gas, entsprechend 100 Grm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew., zur Chlorentwickelung verwenden:

$$(35{,}4 : 43{,}6 = 18{,}7 : x \quad \text{und} \quad 35{,}4 : 72{,}8 = 18{,}7 : x)$$

um das Verhältniss von 3 Aeq. Chlor zu 8 Aeq. Ammoniak herzustellen. Da jedoch der käufliche Braunstein nie reines Mangansuperoxyd ist, so sind diese Verhältnisse je nach dem Gehalte des Braunsteins an Superoxyd zu modificiren.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Thiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Thiere in dieses Gas eingesperrt einige Zeit, und die Prägnanz des Versuchs geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in nicht weniger wie fünf Verhältnissen. Diese fünf Verbindungen, von denen übrigens zwei nur sehr unvollkommen studirt sind, besitzen nachstehende Formeln:

		Stickstoff.		Sauerstoff.
NO	= Stickstoffoxydul	14	:	8
NO_2	= Stickstoffoxyd	14	:	16
NO_3	= Salpetrige Säure	14	:	24
NO_4	= Untersalpetersäure . . .	14	:	32
NO_5	= Salpetersäure	14	:	40

Drei von diesen Verbindungen sind Säuren, die anderen sind indifferent, d. h. sie besitzen weder einen ausgesprochen sauren noch basischen Charakter.

Dieselben sind in erheblicher Menge nur auf indirectem Wege darstellbar.

Keine einzige dieser Verbindungen kann in irgend erheblicher Menge durch directe Einwirkung von Stickstoff und Sauerstoff auf einander dargestellt werden. Man erhält sie alle auf indirectem Wege, und indem man ihre Bestandtheile *in statu nascendi* durch Zersetzungsaffinitäten auf einander einwirken lässt. Die wichtigste dieser Verbindungen und zugleich der Schlüssel für die Darstellung der übrigen ist die Salpetersäure.

Allgemeine Bemerkungen über Säuren.

Allgemeine Bemerkungen über Säuren.

Diejenigen Oxyde, welche wir Säuren nennen und deren allgemeine Charaktere bereits weiter oben (Seite 88) auseinandergesetzt wurden, zeigen das Eigenthümliche, dass sie, sowie sie aus ihren Verbindungen frei werden und sowie sie überhaupt auf irgend eine Weise entstanden sind, sich sogleich mit vorhandenem Wasser chemisch vereinigen, und zwar nimmt dabei ein Aequivalent Säure in der Regel ein Aequivalent Wasser auf, doch können sich einige Säuren auch mit mehr wie einem

Hydratwasser der Säuren.

Aequivalent Wasser verbinden. Dieses chemisch gebundene Wasser, Hydratwasser genannt, halten sie sehr fest zurück, und es gelingt nicht, ihnen selbes durch Erhitzen zu entziehen.

Wasserfreie Säuren.

Ohne dieses Hydratwasser, wasserfrei, können die Säuren nur unter Bedingungen erhalten werden, durch welche die Möglichkeit einer Vereinigung mit Wasser ausgeschlossen ist. Die gewöhnlichen Säuren sind daher sogenannte Hydrate, d. h. sie enthalten chemisch gebundenes Wasser, sie sind Wasserverbindungen.

Wenn sich Säurehydrate mit Basen zu Salzen vereinigen, so wird dabei das Hydratwasser der Säure abgeschieden.

Wenn ein Säurehydrat mit einer Basis zusammenkommt, so vereinigt sich stets die Säure mit der Basis unter Freiwerden des Hydratwassers. Es tritt also die Basis an die Stelle des Wassers, und aus diesem Grunde heisst das Hydratwasser der Säuren auch basisches Wasser, weil es gewissermassen die Stelle der Basen vertritt. Die sogleich näher zu beschreibende Salpetersäure z. B., wie wir sie aus gewissen Salzen derselben gewinnen, ist nicht NO_5, sondern NO_5, HO, d. h. Salpetersäurehydrat. Wird dieses Salpetersäurehydrat mit einer Basis in geeignetem Verhältnisse zusammengebracht, so bildet sich ein Salz; dabei wird aber das Hydratwasser frei, und die Basis tritt an seine Stelle:

$$NO_5, HO + KO = KO, NO_5 + HO.$$

Salpetersäurehydrat und Kaliumoxyd geben salpetersaures Kaliumoxyd und Wasser.

Wasserfreie Säuren zeigen nicht die Eigenschaften der Säuren.

Eine sehr merkwürdige Thatsache ist es aber, dass die Eigenschaften, die wir saure zu nennen pflegen, der saure Geschmack, die saure Reaction u. s. w., nur den Säurehydraten zukommen, den sogenannten wasserfreien Säuren aber abgehen, so dass der saure Charakter vom Hydratwasser abhängig zu sein scheint. Es ist aber in hohem Grade bemerkenswerth, dass wir nicht nachzuweisen im Stande sind, dass das Wasser, welches die Säuren bei dem Freiwerden aus ihren Salzen binden, von ihnen auch wirklich in der Form von Wasser aufgenommen wird. Denn wenn man dagegen bemerkt, dass ja aus den Säurehydraten bei ihrer Vereinigung mit Basen das Wasser mit allen seinen Eigenschaften wieder in Freiheit gesetzt werde, so bleibt immer noch der Einwand offen, dass dieses Wasser aus seinen Elementen im Momente der Abscheidung erst erzeugt werden kann.

Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass man nicht nachweisen kann, ob das sogenannte Hydratwasser der Säuren wirklich als Wasser in ihnen enthalten ist,

sowie endlich die Existenz der sogenannten Wasserstoffsäuren

Alle diese Bedenken gewinnen an Bedeutung durch die Thatsache, dass es Säuren giebt, die sogenannten Wasserstoffsäuren, welche weder Sauerstoff noch Hydratwasser enthalten, und in welchen der Wasserstoff mit anderen Metalloiden verbunden ist. In diesen Säuren ist der Wasserstoff dasjenige Element, welches den Charakter dieser Verbindungen bedingt. Kommen nun solche Säuren mit basischen Oxyden zusammen, so verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Basis, und das Metall des basischen Oxydes tritt an die Stelle des Wasserstoffs in der ursprünglichen Säure. Beispiele werden dies klar machen:

Eine der gewöhnlichsten Wasserstoffsäuren ist die Chlorwasserstoffsäure; ihre Formel ist:

$$Cl\,H.$$

Bringt man Chlorwasserstoffsäure mit Kaliumoxyd zusammen, so bildet sich Chlorkalium und Wasser:

$$Cl\,H + K\,O = K\,Cl + H\,O.$$

In der Chlorwasserstoffsäure ist sonach der Wasserstoff vertretbar durch Metalle, und durch Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle entstehen Verbindungen, die alle wesentlichen Charaktere der Salze besitzen. Wir haben also auf der einen Seite sogenannte Sauerstoffsäuren, Oxyde, die nur saure Charaktere besitzen, wenn sie Wasser aufgenommen haben, und Säuren, die gar keinen Sauerstoff und kein Hydratwasser enthalten, und auch Salze bilden.

führte zur Theorie, wonach alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten wären.

Aus diesen Erwägungen und in der Absicht, diese Widersprüche in befriedigender Weise zu lösen, hat man eine sehr bemerkenswerthe Theorie aufgestellt, die in den Verhältnissen organischer Körper eine mächtige Stütze findet, nach welcher alle Säuren Wasserstoffsäuren wären, und das den Charakter der Säure Bedingende in allen gleichmässig der Wasserstoff sein würde. Die sogenannten Säurehydrate enthielten nach dieser Theorie kein Hydratwasser, sondern, indem die sogenannten wasserfreien Säuren Wasser bänden, würden die Elemente des Wassers in anderer Weise gruppirt. Beispiele werden diese Theorie ohne Schwierigkeit verständlich machen.

Die sogenannte wasserfreie Salpetersäure ist $= N\,O_5$.

Das Salpetersäurehydrat $= N\,O_5, H\,O$.

Nach der Theorie der Wasserstoffsäuren aber wäre im Salpetersäurehydrat kein Wasser enthalten, sondern die Formel desselben wäre: $N\,O_6, H$, und aus der wasserfreien Salpetersäure entstände die sogenannte wasserhaltige nach folgendem Schema:

$$N\,O_5 + H\,O = N\,O_6, H.$$

Da nun nur die Wasserstoffverbindung eine Säure ist, und da wenn aus den sogenannten wasserhaltigen Säuren wasserfreie Säuren entstehen, nicht nur der Wasserstoff, sondern auch 1 Aequivalent Sauerstoff aus dem sogenannten Säureradical weggenommen wird, so verliert nach dieser Theorie der Umstand, dass eben die sogenannten wasserfreien Säuren keine Säuren sind, alles Befremdliche, denn

$$\begin{array}{l} N\,O_6, H \\ -\quad O\;\; H \\ \hline = N\,O_5 \end{array}$$

ist ein in seiner ganzen Zusammensetzung von $N\,O_6, H$ total verschiedener Körper.

Nach dieser Theorie wäre ferner in der Constitution der Salze der Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ebenfalls die vollkommensten Ueberein

stimmung. Alle Salze wären dann Verbindungen, in welchen der Wasserstoff der Säure durch Metalle vertreten wäre. Die Formeln der Salze der Salpetersäure nach der älteren und der neueren Ansicht, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, wären dann:

Aeltere Ansicht.	Neuere Ansicht.
NO_5, MO	NO_6, M

und die Bildung der Salze ginge nicht unter Abscheidung schon gebildeten, sondern unter Bildung von Wasser von Statten:

$$NO_6, H + KO = NO_6, K + HO.$$

Nach dieser Theorie wäre:

Salpetersäure =	NO_6, H	Salzsäure Cl, H
Die Salze . . .	NO_6, M	Cl, M.

Der einzige Unterschied zwischen gewöhnlichen Wasserstoffsäuren und den sogenannten Sauerstoffsäuren wäre sonach der, dass in den ersteren der Wasserstoff mit einfachen Radicalen, d. h. Elementen, in den letzteren dagegen mit zusammengesetzten Radicalen, mit Oxyden verbunden wäre. Abgesehen aber davon, dass die Einfachheit nur ein relativer Begriff ist, und Niemand mit Sicherheit behaupten kann, dass das Chlor z. B. ein einfacher Stoff sei, werden wir in der organischen Chemie eine Menge zusammengesetzter Körper kennen lernen, die sich in allen ihren Beziehungen ganz so wie einfache verhalten.

Man sieht leicht, dass es sich bei beiden Ansichten nur um die Art und Weise handelt, wie man sich die Bestandtheile der betreffenden Verbindungen gruppirt denkt, nicht aber um Qualität oder Quantität derselben. Vorläufig ist es nicht möglich, mit Bestimmtheit sich darüber auszusprechen, welche Ansicht die richtigere sei; doch dürfte kaum geleugnet werden können, dass die Theorie der Wasserstoffsäuren eine grössere Consequenz der Anschauung darbietet, und manche Verhältnisse auf eine befriedigendere Art erklärt. Da aber diese Theorie sich bisher eine durchgreifende Anerkennung nicht zu erringen vermochte, und in den meisten Lehr- und Handbüchern und Abhandlungen die ältere Theorie mehr oder weniger ausschliesslich berücksichtigt ist, so werden wir auch in diesem Werke die ältere Schreibweise bei den vorkommenden Formeln und Formelgleichungen adoptiren, dagegen aber bei ersteren die neueren überall daneben stellen, so dass es dem Leser möglich wird, sich selbst die Gleichungen nach der neueren Theorie zu construiren. Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerken wir, dass wir die wasserfreien Säuren, wo sie dargestellt sind, Anhydride nennen werden, während wir unter Säuren, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w., stets die Säurehydrate der älteren Theorie verstehen. Wie ferner noch besonders hervorgehoben werden muss, versteht man unter der Bezeichnung Hydratwasser nicht Wasser, mit welchem die Säuren sich in beliebigem Verhältnisse mengen können, sondern dasjenige, was man sich an sie chemisch gebunden denkt, und welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säuren mit einem andern Körper zu verbinden.

Salpetersäureanhydrid. Wasserfreie Salpetersäure.

Formel NO_5. Aeq. 54. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25,9, Sauerstoff 74,1.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von + 29 bis 30° C., und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen + 45 bis 50° C. liegt, wobei bereits eine theilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion Statt. Eigenschaften.

Wasser vereinigt sich mit dem Salpetersäureanhydrid unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung. Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch.

Darstellung. Man erhält das Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung von vollkommen trocknem Chlorgas auf trocknes salpetersaures Silberoxyd. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Formelgleichung: Darstellung.

$$AgO, NO_5 + Cl = AgCl + NO_5 + O;$$

der Sauerstoff des Silberoxyds entweicht daher gasförmig, vermengt mit Sauerstoff und Untersalpetersäure, die von einer partiellen Zersetzung der Salpetersäure selbst herrühren.

Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

Formel NO_5, HO oder NO_6, H. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 22,2, Sauerstoff 76,2, Wasserstoff 1,6, oder Salpetersäure 85,7, Wasser 14,3.
Specif. Gewicht 1,521 (Wasser = 1).

Das Salpetersäurehydrat stellt eine im vollkommen reinen Zustande farblose, stechend riechende, schwach an der Luft rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lackmustinctur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe färbt sie gelb, und wirkt auf sie in hohem Grade zerstörend. Bis auf — 50° C. abgekühlt, wird sie fest, und bei 86° C. siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an und mischt sich mit selbem in allen Verhältnissen. Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es, dass sie an der Luft Nebel ausstösst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Theil in Dampf. Kommt nun dieser in Eigenschaften.

feuchte Luft, so nimmt er aus dieser Wasser auf, und verdichtet sich damit zu kleinen, unsichtbaren Bläschen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedpunkt als das Salpetersäurehydrat. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäurehydrat mit wenig Wasser vermischt der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über, und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäurehydrat mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, concentrirtere Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 120,5° C. bei 735^{mm} Barometerstand beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation, und es geht eine Säure über, die 32 Proc. ihres Gewichtes Wasser enthält. Unter wechselndem Druck aber ist die Zusammensetzung dieser bei constanter Temperatur siedenden Säure selbst eine wechselnde.

Eigenthümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäurehydrat und Wasser bei der Destillation.

Das Salpetersäurehydrat ist eine wenig beständige Verbindung, die unter dem Einflusse des Lichtes schon zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sich die Säure gelb, indem sie in Untersalpetersäure: NO_4, und Sauerstoff zerfällt. Erstere bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst, und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefässe, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauerstoff und Stickstoff zerlegt. Versucht man, ihr das Hydratwasser durch wasserentziehende Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure, zu entziehen, so zerfällt sie in salpetrige Säure und Sauerstoff. — Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Theil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Oxydul als anderer Factor der Zersetzung auftreten. Das Salpetersäurehydrat ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, daher unter Feuererscheinung; die Oxydation gewisser Metalle unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Oxyd des Metalls gebunden an die überschüssige unzerzetzte Säure als Salz. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalls im gewöhnlichen Sinne. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht,

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

hat die Salpetersäure in der Technik den Namen Scheidewasser erhalten, weil man nämlich mittelst derselben Gold von Silber scheiden oder trennen kann, indem Silber von der Salpetersäure in oben gedachter Weise aufgelöst, d. h. oxydirt wird, Gold aber nicht. Scheidewasser.

Eine verdünnte etwa 32 Proc. Wasser enthaltende Salpetersäure ist viel schwieriger zersetzbar. Sie zersetzt sich nicht am Lichte und auch nicht durch länger fortgesetztes Kochen. Durch Destillation mit ihrem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure kann man ihr das nicht chemisch gebundene Wasser entziehen und es destillirt Salpetersäurehydrat, NO_5, HO, über. Auf die meisten oxydablen Substanzen wirkt eine so verdünnte Säure viel weniger energisch ein, doch machen hiervon einige Metalle eine Ausnahme, welche von der verdünnten Säure angegriffen werden, während die concentrirteste auf sie ohne Wirkung bleibt. Eine Säure von 32 Proc. Wassergehalt ist weniger leicht zersetzbar.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter wie von verdünnter Säure angegriffen; gewisse organische Farbstoffe, wie Indigolösung z. B., entfärbt; auch hier ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die ins Spiel kommt. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe durch sie nur bis zu einem gewissen Grade zersetzt, indem ein Theil ihres Wasserstoffs in Form von Wasser austritt, während an die Stelle dieses Wasserstoffs Salpetersäure oder ein durch partielle Zersetzung derselben gebildetes niedrigeres Oxyd des Stickstoffs in die Verbindung eintritt. Solche organische Substanzen heissen nitrirte oder Nitroverbindungen, und werden in der organischen Chemie, wohin sie gehören, näher besprochen werden. Ein Beispiel einer derartigen Verbindung giebt die sogenannte Schiessbaumwolle. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich bisweilen bis zur Entzündung steigert. Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf mit Eisenvitriollösung vermischt, so erzeugt sich eine violette bis schwarzbraune Färbung. Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen. Nitroverbindungen.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung. Rothe rauchende Salpetersäure. Sie ist ein Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetersäurehydrat.

Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure, und verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Diese sind ebenso wie die Säure selbst kräftige Oxydationsmittel und bewirken die Oxydation brennbarer Körper nicht selten unter Feuererscheinung und sogenannter Verpuffung. Die Salpetersäure verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen. Auch diese sind kräftige Oxydationsmittel.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbin-

Vorkommen der Salpetersäure.

dung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser und in vielen Brunnenwassern.

Bildung und Darstellung. Durch directes Zusammenbringen von Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen lässt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Basis, wie z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kali erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich ausserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft, und wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben brennen lässt. Auf die übrigen zahlreichen indirecten Bildungsweisen der Salpetersäure werden wir an anderen Orten näher eingehen.

Aus salpetersaurem Natron und Schwefelsäure.

Zur Darstellung von grösseren Mengen von Salpetersäure wendet man häufig salpetersaures Natron, sogenannten Chili-Salpeter, an, der mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Indem die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist, wie die Salpetersäure, sonach eine stärkere Affinität zum Natron besitzt, macht es die Salpetersäure frei und verbindet sich mit dem Natron zu schwefelsaurem Natron. Die in Freiheit gesetzte Salpetersäure verwandelt sich in der Wärme in Dampf und destillirt über, d. h. verdichtet sich in der Vorlage.

Der Vorgang würde sonach durch folgende Formelgleichung versinnlicht:

$$\underset{\text{Salpetersaures Natron}}{NaO, NO_5} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_3, HO} = \underset{\text{Schwefelsaures Natron}}{NaO, SO_3} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{NO_5, HO}$$

Durch Destillation von 1 Aeq. salpetersaurem Kali und 1 Aeq. Schwefelsäure erhält man die rothe rauchende Salpetersäure.

Wenn man zur Darstellung der Salpetersäure den gewöhnlichen Salpeter: salpetersaures Kali, anwendet, und man nimmt auf 1 Aeq. Salpeter KO, NO_5 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat SO_3, HO, so erfolgt die Zersetzung nicht nach obiger Formelgleichung, und man erhält keine reine Salpetersäure, sondern die rothe rauchende Salpetersäure. Der Grund dieser Erscheinung ist, dass das Kali des Salpeters sich mit der Schwefelsäure wohl vereinigt, aber in dem Verhältnisse von 1 Aeq. Kali und 2 Aeq. Schwefelsäure zu einem sogenannten sauren Salze, dessen Formel:

$$KO, SO_3 . HO, SO_3 \text{ ist.}$$

Nimmt man daher auf 1 Aeq. Salpeter 1 Aeq. Schwefelsäure, oder was dasselbe ist, auf 2 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure (gleiche Aequivalente), so wird der Vorgang durch folgendes Schema versinnlicht:

1 Aeq. Salpeter = KO, NO_5 und 1 Aeq. Schwefelsäure = HO, SO_3
1 „ „ = KO, NO_5 1 „ „ = HO, SO_3

geben

1 Aeq. Salpeter . . . = KO, NO_5 und $\left.\begin{matrix} KO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \text{1 Aeq. saures} \\ \text{schwefels. Kali.} \end{matrix}\right.$
1 „ Salpetersäure = HO, NO_5,

Wird aber die Hitze im Laufe der Destillation bis auf eine Temperatur von 220° C. gesteigert, so wird das saure schwefelsaure Kali zersetzt, das zweite Aequivalent Schwefelsäure wird in Freiheit gesetzt und zerlegt nun den unzersetzt gebliebenen Salpeter. Allein bei dieser Temperatur zerfällt ein grosser Theil der entwickelten Säure in Untersalpetersäure und Sauerstoff, von welchen erstere in der unzersetzten Säure sich auflöst und sie verunreinigt, während letzterer gasförmig entweicht.

Reines Salpetersäurehydrat erhält man durch Destillation von 1 Aeq. salpetersaurem Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure.

Um reines Salpetersäurehydrat zu gewinnen, muss man daher auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat anwenden, sonach auf 101,2 Gew.-Thle. Salpeter $2 \times 49 = 98$ Gew.-Thle. Schwefelsäurehydrat, oder auf 100 Thle. Salpeter 96,8 Thle. Schwefelsäurehydrat, woraus man 62,3 Thle. Salpetersäurehydrat erhält. Der Vorgang wird dann durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht:

$$KO, NO_5 + 2\ SO_3, HO = NO_5, HO + KO, SO_3, HO, SO_3,$$

oder:

1 Aeq. Salpeter = KO, NO_5 und 1 Aeq. Schwefelsäure = HO, SO_3
1 „ „ HO, SO_3

geben

1 Aeq. Salpetersäure = HO, NO_5 und $\left.\begin{matrix} KO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \text{1 Aeq. saures} \\ \text{schwefels. Kali.} \end{matrix}\right.$

Die Salpetersäure liefert in ihrer Benennung ein Beispiel von der in der chemischen Nomenclatur herrschenden Inconsequenz, denn nach den weiter oben auseinandergesetzten Regeln müsste die Salpetersäure Stickstoffsäure heissen. Den Namen Salpetersäure hat sie aber von ihrer Gewinnung aus dem Salpeter erhalten, und es konnte dieser Name bisher durch keinen passenderen verdrängt werden.

Die Salpetersäure findet in den Künsten, Gewerben, in der praktischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung. Die käufliche verdünnte und mehrfach verunreinigte Salpetersäure führt den Namen Scheidewasser.

Die Salpetersäure wird im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Untersalpetersäure.

Formel NO_4. Aeq. 46. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 30,44, Sauerstoff 69,56.
Specif. Gewicht in tropfbarflüssigem Zustande = 1,451 (Wasser = 1).
Specif. Gewicht des Dampfes 1,59 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Die Untersalpetersäure stellt einen Körper dar, der innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen alle drei Aggregatzustände annehmen kann. Bei — 20° C. stellt sie farblose prismatische Krystalle dar, welche bei ungefähr — 11,5° bis 12° C. sich in eine Flüssigkeit verwandeln, die bis zu einer Temperatur von 0° nahezu farblos ist, sich bei höherer Temperatur gelb und orange färbt und bei 28° C. siedet, sich in einen braunrothen Dampf verwandelnd. Ist sie bei niederer Temperatur einmal flüssig geworden, so gefriert sie erst bei ungefähr — 30° C. wieder.

Die Untersalpetersäure besitzt einen sehr unangenehmen, erstickenden Geruch, wirkt ätzend und färbt die Haut wie die Salpetersäure gelb. Sie ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Salpetersäure und salpetrige Säure. Es ist

$$2\,NO_4 = NO_5 + NO_3.$$

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Untersalpetersäure entstehen zwei feurig-rothe sehr flüchtige flüssige Verbindungen, deren Formeln $NO_4\,Cl$ und $NO_2\,Cl$ zu sein scheinen, von welchen die erstere bei + 15° C. und die letztere bei — 5° C. siedet. Mit Wasser setzt sich die Verbindung $NO_4\,Cl$ in Salzsäure und Salpetersäure um. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid, Zinnchlorid und Titanchlorid auf Untersalpetersäure wird ebenfalls die Verbindung $NO_2\,Cl$ erzeugt.

Sie ist keine eigenthümliche Säure, und wird von einigen Chemikern als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet.

Die Untersalpetersäure ist insofern keine eigenthümliche Säure, als sie sich mit Basen nicht zu Salzen vereinigen kann. Mit solchen zusammengebracht, liefert sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

Dieser Umstand, sowie manche andere Anomalien, welche die Untersalpetersäure, die übrigens noch nicht genügend studirt ist, darbietet, sind Veranlassung geworden, die Existenz der Untersalpetersäure als einer eigenthümlichen Verbindung in Zweifel zu ziehen. Einige Chemiker betrachten sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure: NO_5, NO_3, wonach ihre empirische Formel verdoppelt und N_2O_8 geschrieben werden müsste; nach dieser Ansicht erschiene sie als eine dem Salpetersäurehydrat analoge Verbindung, in welcher das Wasser durch salpetrige Säure vertreten wäre; hieraus erklärte sich dann auch die Zerlegung der Untersalpetersäure durch Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure: $NO_5, NO_3 + HO = NO_5, HO + NO_3$; andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd, nach

der Formel: $NO_2, 2\,NO_5$, zusammengesetzt, wonach ihre empirische Formel verdreifacht und $N_3\,O_{12}$ geschrieben werden müsste, denn

$$NO_2 + 2\,(NO_5) = 3\,(NO_4).$$

Vorkommen und Bildung der Untersalpetersäure.

Vorkommen und Bildung. Die Untersalpetersäure findet sich in der Natur als solche nicht, bildet sich aber auf mannigfache Weise, namentlich bei der Zersetzung der Salpetersäure, und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure des Handels enthalten (s. oben).

Darstellung, am besten durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd.

Darstellung. Man erhält die Untersalpetersäure durch Einwirkung von Stickoxydgas auf überschüssiges Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft. Dabei vereinigen sich stets 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. Untersalpetersäuredampf. Leichter und bequemer stellt man die Untersalpetersäure durch Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds dar, welches dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Die Untersalpetersäure wird durch starke Abkühlung des Recipienten verdichtet und je nach der Temperatur entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

Volumverhältnisse der Untersalpetersäure.

In Dampfgestalt enthält die Untersalpetersäure auf $^1/_2$ Vol. Stickstoff 1 Vol. Sauerstoff, welche 1 Vol. Untersalpetersäure bilden. Da das specifische Gewicht des Stickstoffs = 0,9712, und jenes des Sauerstoffs 1,1056 ist, so vereinigen sich

$^1/_2$ Vol.	Stickstoff	0,4856
1 „	Sauerstoff	1,1056
1 „	Untersalpetersäure	1,5912

In der That wurde das specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfes = 1,62 gefunden, was dem berechneten 1,5912 nahe genug kommt. Auch stimmt die für die Untersalpetersäure durch den Versuch gefundene Zusammensetzung mit derjenigen überein, die sich aus dem specifischen Gewichte der sich mit einander verbindenden Gase berechnet. In 1,5912 Gew.-Thln. Untersalpetersäure sind nach obiger Annahme 0,4856 Gew.-Thle. Stickstoff enthalten, sonach in 100 Gew.-Thln. 30,51 Stickstoff, denn

$$1{,}5912 : 0{,}4856 = 100 : x = 30{,}51.$$

Es sind ferner in 1,5912 Gew.-Thln. Untersalpetersäure 1,1056 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten, sonach in 100: 69,29 Sauerstoff, denn

$$1{,}5912 : 1{,}1056 = 100 : x = 69{,}49.$$

Demnach beständen 100 Thle. Untersalpetersäure aus:

Stickstoff . . .	30,51
Sauerstoff . . .	69,49
	100,00

Gefunden wurden aber durch die Analyse Stickstoff 30,44 und Sauerstoff 69,56, was mit den berechneten Zahlen sehr genau übereinstimmt.

Salpetrige Säure.

Formel NO_3. Aeq. 38. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16.

Eigenschaften.

Die salpetrige Säure ist im unverbundenen Zustande noch sehr wenig gekannt.

Sie ist, wie man sie bis jetzt kennt, eine dunkelblaue, höchst flüchtige Flüssigkeit, welche bei 0° siedet, und dann ein tief rothes Gas von eigenthümlichem, heftigem Geruch darstellt. Mit Wasser zersetzt sie sich theilweise in Stickstoffoxyd und Salpetersäure. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

$$3\ NO_3 = NO_5 + 2\ NO_2.$$

Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen.

Die salpetrige Säure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsauren Salzen. Dieselben können zum Theil durch Glühen von gewissen salpetersauren Salzen erhalten werden, die dabei unter Entwickelung von Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze übergehen. Sie entwickeln beim Zusatz anderer Säuren rothe Dämpfe.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Salpetrige Säure im freien Zustande findet sich in der Natur nicht, wohl aber eine geringe Menge von salpetrigsaurem Ammoniak in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in den meisten Quellwassern. Salpetrige Säure wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas, bei der Behandlung von Untersalpetersäure mit Wasser und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen, wie z. B. Stärkemehl, erzeugt; auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoffgase, bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in atmosphärischer Luft, und bei allen Verbrennungen kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an atmosphärischer Luft sollen sich geringe Mengen von salpetriger Säure bilden, allein diesen Angaben ist in neuester Zeit widersprochen; endlich wird bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer salpetrige Säure gebildet, allein es fehlt noch eine sichere und leicht ausführbare Methode ihrer Reindarstellung. Die vergleichsweise sicherste Methode ihrer Darstellung ist folgende:

Man giesst zu 92 Gew.-Thln. auf — 20° C. abgekühlter Untersalpetersäure mittelst einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gew.-Thle. Wasser, und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten in einem Destillirapparat, dessen Vorlage mit Kältemischung umgeben ist, bis zu einer Temperatur von 28° C. In der Vorlage findet sich dann die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit.

Die salpetrige Säure in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 1 Vol. Stickstoff und $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff.

Stickstoffoxyd. Stickoxyd.

Formel: NO_2. Aeq. 30. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 46,67, Sauerstoff 53,33. Specif. Gewicht 1,039 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxyd oder Stickoxyd, wie es der Kürze wegen wohl auch genannt wird, ist ein permanentes, farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, dessen Geschmack und Geruch nicht bekannt sind, weil es in dem Augenblicke, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, sich höher oxydirt und gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet, die einen erstickenden Geruch, ätzenden Geschmack und saure Reaction besitzen. Das Stickoxyd vereinigt sich also schon bei blosser Berührung und gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, und da das Product dieser Vereinigung, die Untersalpetersäure, durch eine charakteristische gelbrothe Farbe ausgezeichnet ist, während das reine Stickoxyd absolut farblos erscheint, so lässt sich mittelst dieser Eigenschaft des Stickoxyds die geringste Spur von Sauerstoff in einem Gasgemenge mit Sicherheit erkennen. Bringt man zu einem solchen Stickoxyd, und es färbt sich das Gasgemenge gelb, so enthält es Sauerstoff, bleibt es dagegen farblos, so ist darin freier Sauerstoff nicht vorhanden. Wässerige Auflösungen von Eisenoxydulsalzen absorbiren das Stickoxydgas mit grosser Begierde und färben sich dabei schwarzbraun. Man kann daher aus einem Gasgemenge Stickoxydgas durch Eisenoxydulauflösungen entfernen.

Die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Untersalpetersäure im Augenblicke der Berührung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemengen bietet ein Mittel der Erkennung des Sauerstoffs in einem Gasgemenge dar.

Das Stickoxydgas unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor verbrennen darin mit grossem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen verlöscht darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grossen weissen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Stickoxydgas ist nicht respirabel, Thiere ersticken darin, es färbt mehrere thierische Stoffe gelb und verändert die blauen Pfanzenfarben nicht: es besitzt neutrale Reaction.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickoxyd gegen concentrirte Salpetersäure und gegen Schwefelsäure. Wird Stickoxydgas in concentrirte Salpetersäure geleitet, so löst es sich in letzterer in erheblicher Menge auf, dabei findet aber eine wechselseitige Zersetzung statt; das Stickoxyd entzieht nämlich der Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in salpetrige Säure, während dadurch auch die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht. Je nach der Concentration, oder was dasselbe ist, je nach dem Wassergehalte der Salpetersäure zeigen die Lösungen des Stickoxyds in dieser Säure sehr verschiedene Farben, nämlich braun, gelb, grün und blau.

Mit Schwefelsäure verbindet sich das Stickoxyd zu einem krystallisirten Körper, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Stickoxyd findet sich in der Natur nicht vor; die gewöhnlichste Art seiner Bildung ist Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs durch oxydable Körper, wie Kohle, Phosphor, Metalle, organische Substanzen u. s. w.

Darstellung

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung des Stickoxydgases ist folgende:

aus Kupfer und Salpetersäure,

Man löst Kupferdrehspähne in mässig concentrirter Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gewicht auf und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Indem das Kupfer sich auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kupferoxyd oxydirt, wird letztere zu Stickoxyd reducirt, welches gasförmig entweicht, während das Kupferoxyd mit einem andern Antheil unzersetzter Salpetersäure salpetersaures Kupferoxyd bildet. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$3\,Cu + 4\,NO_5 = 3\,(CuO,\ NO_5) + NO_2.$$

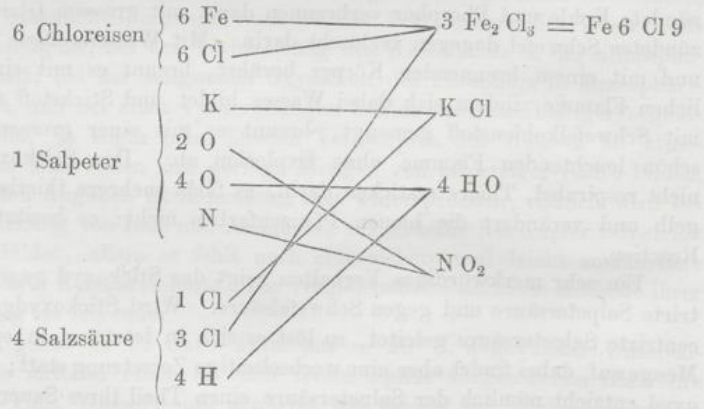
So wie Kupfer wirken auch Silber und Quecksilber.

aus Eisenchlorür, Salpeter und Salzsäure.

Eine andere Methode der Darstellung des Stickoxydgases besteht darin, Salpeter mit einer Lösung von einfach Chloreisen in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen, es bildet sich dabei Eisenchlorid, Chlorkalium, Wasser und Stickoxydgas, welches entweicht. Die Formelgleichung ist folgende:

$$6\,FeCl + KO,\ NO_5 + 4\,ClH = NO_2 + 3\,(Fe_2\,Cl_3) + KCl + 4\,HO.$$

Deutlicher wird der Vorgang durch nachstehendes Schema:



Ein Volumen Stickoxydgas besteht aus:

Volumverhältnisse des Stickoxyds.

1/2 Vol. Stickstoff	0,4856
1/2 Vol. Sauerstoff	0,5528
1 Vol. Stickoxyd	1,0384

Die directe Bestimmung des specifischen Gewichtes des Stickoxydgases ergiebt 1,0392, welche Zahl mit der berechneten sehr nahe übereinstimmt. Zu Stickoxydgas vereinigen sich also gleiche Volumina Stickstoff und Sauerstoff ohne Verdichtung, und das Volumen der Verbindung ist gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Wie ferner erhellt, nehmen, da die Formel des Stickoxyds NO_2 ist, 2 Aeq. Sauerstoff denselben Raum ein, wie 1 Aeq. Stickstoff.

Stickstoffoxydul. Stickoxydul.

Formel NO. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 63,77, Sauerstoff 36,23. Specif. Gewicht 1,527 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Stickstoffoxydul ist ein Gas, welches mit dem Sauerstoffgase sehr grosse Aehnlichkeit in einigen Eigenschaften zeigt, sich davon aber durch andere sehr wesentlich unterscheidet. Es ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen süsslichen Geruch und Geschmack, ist schwerer wie atmosphärische Luft und coërcibel, d. h. es kann bei einer Temperatur von 0° C. und einem Drucke von 50 Atmosphären, sonach einem Drucke, welcher 50 mal so gross ist, wie der der atmosphärischen Luft, verdichtet werden. Es stellt dann eine tropfbare Flüssigkeit dar, die bei — 88° C. siedet, und dabei solche Verdunstungskälte entwickelt, dass sie sich bis zu — 105° C. abkühlt, und dabei zu einem festen krystallinischen Körper erstarrt. Im flüssigen Zustande ist es durch ein ausserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet.

Das Stickoxydulgas ist in Wasser, namentlich in kaltem, ziemlich löslich, und ertheilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen und wird daher bei seiner Darstellung zweckmässig über warmem Wasser aufgefangen.

Das Stickoxydulgas unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, verbrennen darin angezündet mit einem ähnlichen Glanze, wie in Sauerstoffgas. Auch entflammt sich darin ein nur an einzelnen Stellen noch glimmender Spahn von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich gibt das Stickoxydulgas auch mit Wasserstoffgas gemischt Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren specifischen Gewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas mit Stickoxydgas gemengt keine rothgelben Dämpfe von Untersalpetersäure, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas mit Stickoxydgas gemengt sich sogleich gelbroth färbt.

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Das Stickoxydulgas kann eingeathmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigenthümlich berauschend, und erzeugt einen Zustand

von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt. Länger eingeathmet bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäss- und Nervenaufregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigernd, hervor. Entzieht man dem Stickstoffoxydul durch erhitzte oxydirbare Körper seinen Sauerstoff, so bleibt Stickstoff zurück, dessen Volumen so viel beträgt, wie das Volumen des Stickoxyduls.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen. Das Stickstoffoxydul findet sich in der Natur nicht.

Bildung und Darstellung. Das Stickstoffoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction des Stickoxyds mittelst schwefligsaurer Salze, durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure.

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.

Am reinsten und leichtesten erhält man es aber durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, eines Salzes, welches dabei geradeauf in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt. Die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks wird ausgedrückt durch die Formel:

$$NH_4O, NO_5$$

und die Zerlegung durch nachstehende Formelgleichung:

$$NH_4O, NO_5 = 2\,NO + 4\,HO$$

und versinnlicht durch folgendes Schema:

$$1 \text{ Aeq. } NH_4O, NO_5 \begin{cases} N_2 \\ H_4 \\ O_4 \\ O_2 \end{cases} \begin{matrix} N_2O_2 = 2\,NO \\ H_4O_4 = 4\,HO. \end{matrix}$$

1 Aeq. salpetersaures Ammoniak liefert demnach geradeauf 4 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Stickstoffoxydul.

Volumverhältnisse.

Bereits weiter oben wurde bemerkt, dass, wenn man Stickoxydulgas durch oxydable Körper, z. B. Kalium, zersetzt, das Volumen des rückständigen Stickstoffgases gleich ist dem Volumen des Stickoxydulgases selbst. Es muss sonach bei der Vereinigung der beiden Gase Condensation stattfinden.

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens Stickoxydulgas oder von seinem specifischen Gewichte, was dasselbe ist, = 1,527

das Gewicht eines Volumens Stickstoff ab . = 0,972

so bleibt 0,555

Diese Zahl stimmt aber sehr nahe überein mit dem Gewichte eines halben Volumens Sauerstoff, denn $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$.

Demnach entstände das Stickoxydulgas durch Vereinigung von 1 Vo-

lumen Stickstoff mit $^1/_2$ Volumen Sauerstoff, wobei Verdichtung zu einem Volumen stattfindet.

1 Volumen Stickstoff	0,972
$^1/_2$ Volumen Sauerstoff	0,552
1 Volumen Stickoxydul . . .	1,524,

eine Zahl, welche mit der durch den Versuch gefundenen 1,527 so nahe übereinstimmt, dass ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Folgerungen nicht bestehen kann. Setzt man die Proportionen an:

$$1{,}524 : 0{,}972 = 100 : x = 63{,}77 \quad \text{N}$$
$$1{,}524 : 0{,}552 = 100 : x = 36{,}23 \quad \text{O}$$
$$100{,}00,$$

so erhält man obige Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Gases.

Daraus, dass im Stickoxydulgas 1 Vol. Stickstoff mit $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zu einem Volumen Stickoxydulgas verdichtet sind, erklärt sich, warum das Volumen des aus der Verbindung freiwerdenden Stickstoffs gleich ist dem Volumen der Verbindung.

Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Atmosphärische Luft.

Atmosphärische Luft.

Unter Atmosphäre oder atmosphärischer Luft verstehen wir bekanntlich die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, die, wie bereits beim Sauerstoff auseinandergesetzt wurde, in so wesentlicher Beziehung zum Athmungs- und daher Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen steht. Die Bestandtheile dieser gasförmigen Hülle sind zwei uns nun bereits bekannte Gase, nämlich Sauerstoff und Stickstoff, ferner Wasserdampf oder Wassergas, wovon wir ebenfalls bereits gehandelt haben, und endlich Kohlensäure, ein Gas, von dem erst später die Rede sein kann. Diese Bestandtheile können als die wesentlichen angesehen werden, während ausserdem noch kleine und veränderliche Quantitäten anderer Gase in der Luft enthalten sein können, die von der Erdoberfläche entwickelt werden, deren Menge aber so gering ist im Vergleich zur Masse der Atmosphäre und ihrer übrigen Bestandtheile, dass sie wegen ihrer raschen Diffusion der Beobachtung entgehen. Zu diesen Gasen zählt das Ammoniak, welches einen ziemlich constanten Minimalbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht.

Zusammensetzung derselben.

Von allen diesen Bestandtheilen betragen aber mit Ausnahme des Stickstoffs und Sauerstoffs die übrigen zusammengenommen kaum ein Volumenprocent.

Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

In Bezug auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft hat sich die höchst merkwürdige Thatsache ergeben, dass auf allen Punkten der ganzen Erdoberfläche Sauerstoff und Stickstoff darin in genau demselben Verhältnisse enthalten sind, während der Gehalt an Kohlensäure und Wassergas ein ziemlich wechselnder ist. In 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft sind überall und unter allen Umständen nahezu 79 Raumtheile Stickstoff und 21 Raumtheile Sauerstoff enthalten, was dem Gewichte nach für 100 Gewichtstheile atmosphärischer Luft 23,2 Proc. Sauerstoff beträgt.

Würde die Luft nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen, so könnte man sagen, 100 Vol. enthalten genau 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff, so aber erleidet durch den Gehalt an Kohlensäure und Wassergas dieses Verhältniss eine geringe Alteration, und es sind im Mittel in 100 Volumtheilen atmosphärischer Luft enthalten:

Stickstoff	78,492
Sauerstoff	20,627
Wassergas	0,840
Kohlensäure	0,041
	100,00

Auf den Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff in der Luft bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne allen bemerkbaren Einfluss, und es besitzt die Luft eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dass derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprocesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Thieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins so grosse Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüsste man nicht, dass der Sauerstoff in die Luft wieder vermittelst der Pflanzen zurückkehrt, wie bereits weiter oben (S. 78) auseinandergesetzt wurde.

Gründe, warum man die atmosphärische Luft als ein Gemenge, und nicht als eine chemische Verbindung betrachtet.

Eine andere hier zu erörternde Frage ist aber die: Warum betrachtet man die atmosphärische Luft als ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, und nicht als eine chemische Verbindung dieser beiden Gase, wofür doch schon der Umstand sprechen würde, dass die atmosphärische Luft ihre Bestandtheile in unveränderlicher Gewichts- und Volumenmenge enthält? — Es giebt viele sehr gewichtige Gründe, welche gegen diese Ansicht und dafür sprechen, dass die Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist. Diese Gründe sind folgende.

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modificirt, während es ja eine Eigenthümlichkeit der Affinität ist, dass unter ihrem Einflusse neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, dass bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in

dem Verhältniss mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt genau alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dass sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen ihrer Bestandtheile chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältniss der Bestandtheile der atmosphärischen Luft wäre aber:

4 Vol. Stickstoff	oder	80 Vol. Stickstoff
1 „ Sauerstoff		20 „ Sauerstoff
5		100

Diese Zahlen aber entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als dass man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Ein sehr wichtiger Grund gegen die Annahme, dass die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sei, liegt in dem Verhalten der atmosphärischen Luft gegen Wasser. Wasser mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf, wie denn auch unser gewöhnliches auf der Erde tropfbarflüssig vorkommendes Wasser stets lufthaltig ist. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus, und untersucht sie, so findet man, dass sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müsste, wenn die Luft wirklich eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumtheile einer solchen vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumtheile Sauerstoff und 65,1 Raumtheile Stickstoff. Ist aber die atmosphärische Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, so erklärt sich diese Zusammensetzung ganz einfach, es wird nämlich dann das Wasser aus der Luft von dem Gase verhältnissmässig mehr aufnehmen, welches in Wasser löslicher ist, und dies ist in der That beim Sauerstoffgas der Fall.

So gewichtig diese Gründe sind, so bleibt es doch sehr bemerkenswerth, dass das Volumenverhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff nicht allein sich dem einfachen: 4 Vol. N und 1 Vol. O ziemlich nähert, sondern auch das Gewichtsverhältniss der Formel N_2O. Nehmen wir nämlich den Sauerstoffgehalt dem Gewichte nach in runder Zahl zu 23 und den Stickstoff zu 77 an, so verhält sich:

$$\begin{array}{l} \text{N : O} \quad \text{2 Aeq. N} \\ 77 : 23 = 28 : x = 8{,}3. \end{array}$$

Die Eigenschaften der atmosphärischen Luft sind die eines permanenten, farb- und geruchlosen Gases, und zwar eines Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff, sonach zweier Gase, die wir bereits kennen gelernt Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

haben; doch sind die negativen Eigenschaften des Stickstoffs durch die positiven des Sauerstoffs natürlich aufgehoben. Sie ist schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, wie alle Gase wägbar, und zwar wägen 1000 C. C. derselben bei 0° und 0,760 Millimeter Luftdruck 1,29363 Grammes. Ihr specifisches Gewicht wird = 1 gesetzt und dient als Einheit für die Bestimmung der specifischen Gewichte aller übrigen Gase und Dämpfe. Nähme man das Gewicht des Sauerstoffs als Einheit des specifischen Gewichtes an, so wäre das specifische Gewicht der Luft = 0,90446. Die atmosphärische Luft ist sonach leichter wie Sauerstoff, sie ist ferner 773 mal leichter wie Wasser und 10513,5 mal leichter wie Quecksilber.

Ihr specif. Gew. wird = 1 gesetzt.

So gering sonach auch das Gewicht der atmosphärischen Luft ist, so übt sie doch in Folge dieses Gewichtes einen sehr bedeutenden Druck auf die Oberfläche der Erde und alles darauf Befindliche aus. Dieser Druck ist wegen der verschiedenen Dichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen über der Meeresfläche ein verschiedener. Da die atmosphärische Luft nämlich elastisch, d. h. zusammendrückbar ist, und die unteren Schichten der Luft das Gewicht der oberen zu tragen haben, sie ferner von der Erde angezogen wird, so muss sie an der Erdoberfläche selbst am dichtesten, d. h. am schwersten sein, und hier den stärksten Druck ausüben. In der That findet man auch, dass der Druck, den sie ausübt, mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt.

Druck der atmosphärischen Luft.

Der Druck, welchen die atmosphärische Luft auf die Erde ausübt, kann gemessen werden. Das dazu dienende Instrument ist das Barometer. Mittelst dieses Instrumentes findet man, dass der mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 28 Pariser Zoll oder 760 Millimeter Höhe. Da nun eine Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe und einem Quadratzoll Querschnitt ungefähr 16 preussische Pfunde wiegt, so drückt die Luft jeden Quadratzoll der Erdoberfläche mit dem Gewichte von 16 Pfunden, und jeden Quadratfuss mit dem Gewichte von 2304 Pfunden oder 23 Centnern. Da ferner eine Quecksilbersäule von 28 Zoll einer bis ans Ende der Atmosphäre reichenden Luftsäule von gleichem Querschnitt das Gleichgewicht hält, so muss, — weil das Wasser 13,5 mal leichter ist, wie Quecksilber, und zwei Flüssigkeitssäulen sich dann das Gleichgewicht halten, wenn sich ihre Höhen umgekehrt verhalten wie ihre Dichtigkeiten, — die Höhe einer Wassersäule, welche einer Luftsäule von gleichem Querschnitt das Gleichgewicht hält, ungefähr 32 Fuss betragen, was in der That der Fall ist. Der Luftdruck nimmt aus Gründen, welche wir bereits weiter oben erörtert haben, mit der Erhebung über die Meeresfläche und mit ihm die Dichtigkeit der Luft ab. Zu Potosi in einer Höhe von 13220 Par. Fuss beträgt der Luftdruck nur noch 0,62 von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres stattfindet. Aus Berechnungen ergiebt sich, dass die atmosphärische Luft eine Grenze hat und ihre Gesammthöhe ungefähr 10 bis 12 geographische Meilen beträgt.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe.

Die Dichtigkeit der Luft nimmt mit der Erhebung über die Meeresfläche ab.

Auch an der Meeresfläche aber ist der Druck der Luft gewissen

Schwankungen unterworfen, welche in Luftströmungen, der sphäroidischen Gestalt der Erde, und anderen noch nicht näher gekannten Ursachen begründet sind.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdrucks natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche, d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 Millimeter oder nahezu 28 Par. Zoll. Barometerstand. Normal-Barometerstand.

So wie alle Körper überhaupt, wird auch die atmosphärische Luft durch die Wärme ausgedehnt. Bereits in der Einleitung dieses Werkes wurde auseinandergesetzt, dass sich alle Gase ohne Unterschied ihrer Natur zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig ausdehnen; diesem Gesetze folgt auch die atmosphärische Luft, und es ist ihr Ausdehnungscoëfficient wie der aller übrigen Gase 0,003665, d. h. die Luft dehnt sich durch Wärme für jeden Temperaturgrad um 0,003665 ihres Volumens aus. 100 Volumtheile atmosphärischer Luft von 0° auf 100° C. erwärmt, werden zu 136,65 Volumtheilen ausgedehnt. Dieses Gesetz erleidet eine Einschränkung, indem man gefunden hat, dass dieser Coëfficient bei stärkerem Drucke etwas steigt, doch ist diese Zunahme von keinem wesentlichen Einfluss auf die Gültigkeit des Gesetzes bei den gewöhnlich vorkommenden Schwankungen des Atmosphärendruckes. Ihr Ausdehnungscoëfficient ist = 0,003665.

Durch Abkühlung zieht sich die Luft, wie alle Körper, auf ein geringeres Volumen zusammen, indem sie dabei ebenfalls obigem Coëfficienten folgt. Das Volumen der Gase, und sonach auch der atmosphärischen Luft ist aber, wie bereits weiter oben gezeigt wurde (S. 14), nicht allein abhängig von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, dem sie ausgesetzt sind. Je stärker sie zusammengedrückt werden, desto mehr vermindert sich ihr Volumen. Die atmosphärische Luft folgt daher dem sogenannten Mariotte'schen Gesetze, welches lautet:

Die Volumina der Gase verhalten sich umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Mariotte's Gesetz.

Das Volumen der atmosphärischen Luft ist sonach, wie das aller übrigen Gase, abhängig von der Temperatur und vom Drucke, der auf sie wirkt.

Diese beiden Gesetze haben eine sehr hervorragende praktische Bedeutung. Es kommt nämlich nicht selten in der praktischen Chemie vor, dass Gase, die sich über Sperrflüssigkeiten in Röhren oder Glocken von Glas eingeschlossen finden, gemessen werden. Da nun aber das Volumen eines Gases bei verschiedener Temperatur und bei verschiedenem Luftdrucke, dessen Einfluss sich auf das Volumen der Gase natürlich auch geltend macht, ein verschiedenes ist, so ist klar, dass eine Volumenbestimmung eines Gases keinen Werth hat, wenn man die Temperatur und den Barometerstand nicht kennt, unter welchen sie genommen wurde. Um gemeinverständliche Resultate zu erhalten, ist man übereingekommen, die Praktische Bedeutung dieser Gesetze.

Reduction der Gasvolumina auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand.

bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Barometerstande gemessenen Gasvolumina stets auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, d. h. auf eine Temperatur von 0^0 und einen Barometerstand von 760 Millimeter zu reduciren. Zu diesem Behufe findet nachstehende Formel Anwendung:

Nennt man das Volumen eines Gases bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand x, so ist es bei t^0 C. und 760^{mm} B. St. $= x\,(1 + 0{,}003665 . t)$, und bei t^0 C. und b ^{mm} B. St. nach dem Mariotte'schen Gesetze:

$$= \frac{760\,x\,.\,(1 + 0{,}003665\,.\,t)}{b},$$

setzt man dieses Volumen $= v$, so ist

$$x = \frac{b\,.\,v}{760\,.\,(1 + 0{,}003665\,.\,t)}\text{*)}.$$

Hierbei kann auch die Tension des Wasserdampfes in Betracht kommen.

Bei Volumenbestimmungen von Gasen ist ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob sie trocken oder mit Wasserdampf gemengt sind. Ist letzteres der Fall, so muss die Tension des Wasserdampfes in Betracht gezogen und die dadurch bedingte Spannkraft, in Millimetern ausgedrückt, von dem Barometerstande abgezogen werden.

Diffusion der Gase.

So wie alle übrigen Gase besitzt auch die atmosphärische Luft die Eigenschaft, sich vermöge ihrer Expansivkraft mit allen übrigen gasförmigen Körpern mehr oder minder rasch zu vertheilen oder zu diffundiren. Wenn man zwei Gefässe, von denen das eine Kohlensäuregas und das andere Wasserstoffgas enthält, mit einander durch eine enge Röhre verbindet, so findet man nach einiger Zeit die Kohlensäure und das Wasserstoffgas in beiden Gefässen gleichmässig verbreitet. Diese Erscheinung nennt man Diffusion der Gase.

Wenn ein Raum zwei oder mehrere Gase gemengt enthält, so ist die Expansivkraft derselben gleich der Summe der Pressungen der einzelnen Gase. Es verhält sich jedes Gas in Beziehung auf die anderen wie ein leerer Raum, oder seine Spannkraft setzt der des anderen Gases keinen Widerstand entgegen. Diese Erscheinung lässt sich auch so ausdrücken: der Verbreitung eines Gases in einem Raume setzt ein anderes in diesem Raume befindliches Gas kein Hinderniss entgegen. Nach Graham verhalten sich die diffundirten Gasvolumina umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Dichtigkeit dieser Gase. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Diffusion erfolgt, ist ungleich bei verschiedenen Gasen, und zwar im Allgemeinen desto grösser, je specifisch leichter das in der Diffusionsröhre enthaltene Gas ist.

Praktische Folgerungen, gezogen aus der Diffusion der Luft durch feste Körper, Bausteine, Mörtel, für die Salubrität unserer Wohnungen.

Die Diffusion der Gase und der atmosphärischen Luft erfolgt auch durch feste Körper, wenn dieselben porös sind, durch Gyps, Bausteine,

*) Hat man ein Gas von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere zu reduciren, so ist die Formel, wenn x das Volumen des Gases bei dieser Temperatur ist:

$$\frac{x}{(1 + 0{,}003665\,.\,t)}.$$

Kork, thierische Blase und Cautchouk, ferner durch irdene unglasirte Gefässe, endlich selbst durch dünne Schichten von Flüssigkeiten.

Diese Thatsache ist von grosser praktischer Wichtigkeit für die Salubrität unserer Wohnungen. Bisher hat der Mensch, einem glücklichen Gefühle folgend, zur Erbauung von Wohnungen immer Materialien gewählt, durch welche die Diffusion der Gase von statten gehen kann. Eine nothwendige Bedingung für die Möglichkeit des Verweilens in Räumen ist die Möglichkeit des Luftwechsels. Wenn Menschen und Thiere in von der äusseren Luft vollkommen abgeschlossenen Räumen verweilten, so würde die Luft sehr bald verdorben, sie würde verarmt an Sauerstoff und beladen mit Kohlensäure. Da nun aber die Kohlensäure ein positiv schädliches Gas ist, so würden bei den Personen, die solche Luft athmen müssten, sich Symptome krankhafter Natur kundgeben, lange bevor jener Punkt eingetreten wäre, wo der Sauerstoff der Luft so vermindert erschiene, dass er zum Athmen nicht mehr hinreichte. In unseren Wohnungen wird nun der Luftwechsel nicht allein, wie man vielfach irrthümlich glaubt, nur durch die Ritzen und Spalten unserer Fenster und Thüren, durch das Oeffnen derselben vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Myriaden Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein, und wegen der porösen Beschaffenheit unserer Backsteine und Sandsteine sind in dieser Beziehung dieselben Marmor, Granit, bei weitem vorzuziehen, und Häuser von Eisen oder Glas, durch welche Diffusion nicht stattfindet, würden am Ende ebenso unbehaglich sein, wie sogenannte Makintosh-Kleider, und zwar aus demselben Grunde. Es wäre ferner wohl möglich, dass die Schädlichkeit feuchter Wohnungen für die Gesundheit nicht so sehr auf der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Organismus, als vielmehr darauf beruhen würde, dass durch die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine, des Mörtels verschlossen und dadurch für die Diffusion der Luft als kleine Wassersperren untauglich würden.

Luftgehalt des Wassers.

In Wasser ist die atmosphärische Luft etwas löslich, doch wurde bereits weiter oben auseinandergesetzt, dass die vom Wasser gelöste Luft nicht mehr die Zusammensetzung der atmosphärischen besitzt, sondern sauerstoffreicher ist. Das auf unserer Erde tropfbarflüssig vorkommende Wasser enthält stets mehr oder weniger Luft aufgelöst, und durch diese Luft geht die Respiration der Fische und Wasserthiere vor sich. Durch Erhitzen des Wassers wird die Luft aus selbem ausgetrieben und ebenso auch durch Verminderung des auf selbem lastenden Druckes, unter der Luftpumpe u. s. w. Der Gehalt unseres Brunnen-, Seewassers etc. an Luft ist daher auch vom Luftdrucke abhängig, und es erklärt sich hieraus, warum in Alpenseen keine Fische leben können, da bei einer Erhebung von 5000 bis 6000 Fuss über die Meeresfläche in Folge des verminderten Luftdruckes das Wasser dieser Seen nicht mehr Luft genug aufgelöst enthält, um die Respiration der Fische unterhalten zu können.

Ueber die Rolle des Sauerstoffs der Luft bei der Verbrennung der

Körper und der Respiration der Thiere und Menschen wurde bereits weiter oben bei Gelegenheit des Sauerstoffs gesprochen.

Eudiometrische Methoden.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln, heissen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, dass man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittelst eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, feinvertheiltes Eisen etc. etc., den Sauerstoff entzieht und das Volumen oder Gewicht des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases durch Wägung oder Messung bestimmt. Die Menge des Wassers und der Kohlensäure wird bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Bestimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Schliesslich möge hier die Erläuterung eines Ausdrucks Platz finden. Man spricht in der Physik und Chemie oft von einem Drucke von 3, 6, 30, 50 etc. Atmosphären, dem ein Gas ausgesetzt wird, oder der überhaupt auf einen Körper wirkt. Unter dem Ausdruck Druck einer Atmosphäre versteht man einen Druck gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe, unter einem Drucke von 3, 6, 30, 50 Atmosphären einen solchen, der 3 mal, 6 mal, 30 mal, 50 mal so gross ist, wie der einer Quecksilbersäule von der bezeichneten Höhe.

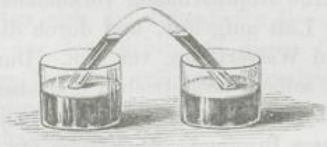
Chemische Technik und Experimente.

Beweis, dass sich durch Einwirkung von elektr. Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

Dass sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, lässt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine U-förmig gekrümmte mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 46) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser, und lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine lässt man eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, worauf die Vereinigung einer gewissen Menge der beiden Gase erfolgt. Die Kalilösung enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kali, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

Fig. 46.



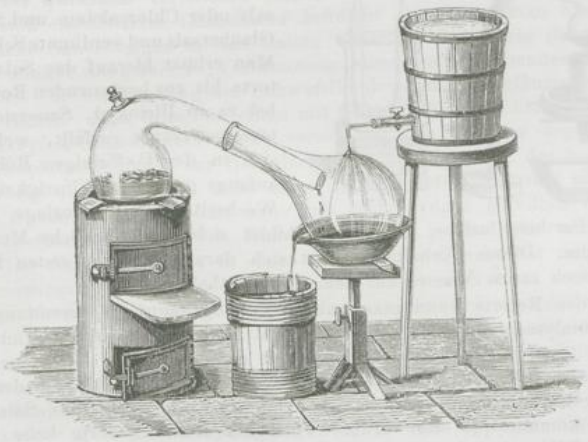
Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas lässt sich in folgender Weise anschaulich machen: Man füllt einen

etwa 2 Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgas, und senkt in selben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt. Sobald sich das im Kolben befindliche Sauerstoffgas mit atmosphärischer von aussen eindringender Luft mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich, und das gebildete Wasser röthet Lackmus, entfärbt Indigolösung, und giebt überhaupt die charakteristischen Reactionen der Salpetersäure.

Darstellung des Salpetersäurehydrats.

Zur Darstellung des Salpetersäurehydrats bringt man gleiche Gewichtstheile gepulverten und getrockneten Salpeters und concentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit einem durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter in die Retorte bringt, und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun, wie es Fig. 47 versinnlicht, in eine Sandkapelle oder auf die Ringe eines sogenannten Windofens gelegt, und nach angelegter geräumiger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, unter guter Abkühlung in einer Weise, wie es Fig. 47 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destillirt, so lange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man

Fig. 47.



gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muss man in selbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Parthien heisses Wasser giessen, und so das Salz theilweise lösen.

Um die so gewonnene von Untersalpetersäure gelb gefärbte Salpetersäure von dieser und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die Untersalpetersäure, salpetrige Säure etc. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Experimente mit Salpetersäure.

Mit Salpetersäurehydrat lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen.

1. Constatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und thierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung des Lichtes; 4. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, auf Kupfer, auf eine Legirung von Gold

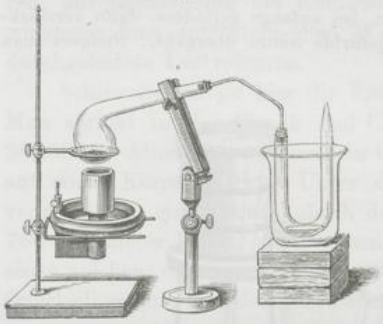
und Silber; 5. auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuchs ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäurehydrat und rectificirtes reines Terpentinöl anzuwenden, und um sich vor Verletzung zu schützen, das Gefäss, in welchem sich das Terpentinöl befindet, an einem langen Stiele zu befestigen und selbes in das Säuregemisch, welches sich in einem Porzellanschälchen befindet, zu giessen. 6. Entfärbung der Indigolösung, und 7. eigenthümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Die rothe rauchende Salpetersäure erhält man durch Destillation von 101,2 Thln. Salpeter und 49 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder auch wohl durch Destillation von 100 Thln. Salpeter, 3,5 Thln. Stärkemehl und 100 Thln. Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew.

Darstellung der Untersalpetersäure.

Um Untersalpetersäure darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte zu $1/3$ mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersauren Bleioxyd, und verbindet dieselbe, wie in Fig. 48 ersichtlich ist, mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz in der Retorte bis zur beginnenden Rothgluth, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, welche letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Parthien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirter Säure. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass die ersten Parthien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Fig. 48.



Statt der Retorte kann man auch eine sogenannte Verbrennungsröhre (für Elementaranalysen) anwenden, und dieselbe im Verbrennungsofen mit glühenden Kohlen erhitzen; in diesem Falle aber darf man die Röhre höchstens zur Hälfte mit dem Salze füllen, es muss oberhalb desselben durch Aufklopfen der Röhre ein Canal hergestellt werden, und es ist dahin zu sehen, dass das Salz bald zum Schmelzen kommt, und der vordere Theil der Röhre gehörig heiss bleibt, weil das sich aufblähende Salz sich sonst pfropfartig vorschiebt und die Röhre verstopft.

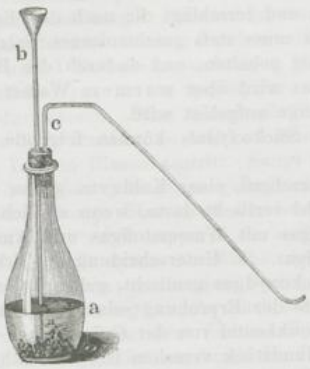
Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmässig mittelst des auf Seite 104 Fig. 29 abgebildeten Apparates. Man lässt das Wasserstoffgas 2 bis 3 Stunden lang brennen, und prüft dann das im Ballon *b* angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten reinen Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem freiem Jod eine blassrothe Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali entfärbt. (Empfindlichste Reactionen auf salpetrige Säure.)

Darstellung des Stickoxyds.

Das Stickoxyd erhält man am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspähnen mit einer Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in dem beistehend (Fig. 49) abgebildeten Apparate und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwickelung nach; durch Nachgiessen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure nachgiesst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

Fig. 49.



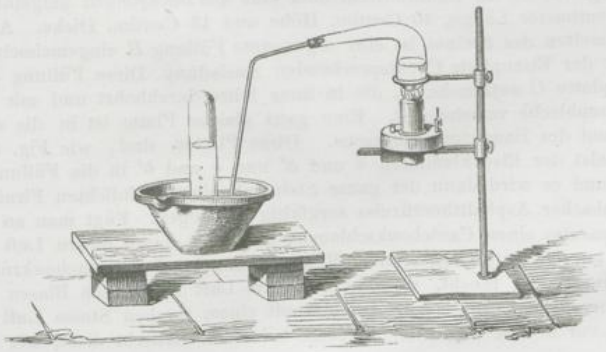
Experimente mit Stickoxydgas.

1. Bildung rother Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft, oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschliesst die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser zieht, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten gleich weiten mit atmosphärischer Luft gefüllten mit der Mündung nach abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die rothen Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmässig vertheilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Lässt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rothgelb. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem, weisslich-blauem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durcheinander, zieht dann die Glasplatte weg, und nähert einen brennenden Spahn. Auch mittelst einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einer Glocke über Quecksilber auf, und lässt dann Lackmustinctur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoffgas ein, so wird sie sogleich geröthet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giesst in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz, und auch die Eisenvitriollösung in dem Glase wird dunkel gefärbt sein.

Darstellung des Stickoxydulgases.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 50 vorgenommen.

Fig. 50.



Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniaks trägt man zerstossenes kohlensaures Ammoniak in mit etwas Wasser verdünnte chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Ueberschuss hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muss stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muss stets mässig gehalten, und dadurch die Bildung weisser Dämpfe vermieden werden. Das Gas wird über warmem Wasser aufgefangen, da es von kaltem in erheblicher Menge aufgelöst wird.

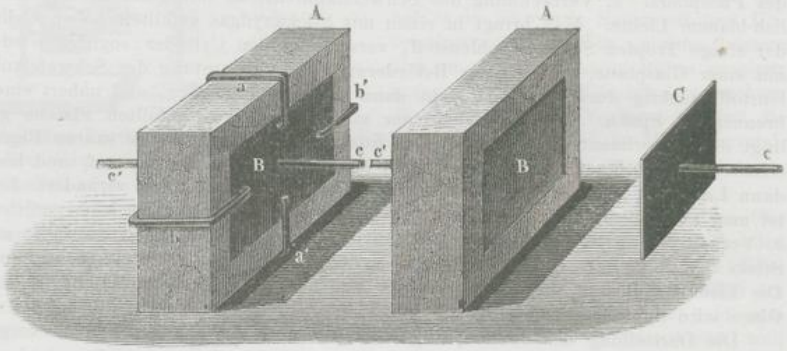
Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden.

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Verbrennung eines Spahns, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel verlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydulgas mit Wasserstoffgas und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgas. 3. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rothgelben Dämpfe. 4. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuathmen, sammelt man es in einem Cautchoukbeutel von der Grösse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten hölzernen Mundstück versehen ist, und athmet es mit zugehaltener Nase durch ein paar Minuten oder so lange ein, als das Gas reicht, und bis die Wirkung eintritt.

Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase: ihre Porosität, zu erläutern, dient ganz vortrefflich nachstehender von Pettenkofer construirte Apparat:

Fig. 51. Fig. 52.



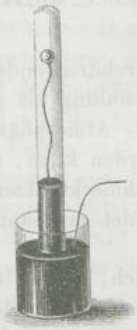
A, Fig. 52, ist ein Bausandstein oder eine aus Backsteinen aufgeführte Mauer von 82 Centimeter Länge, 40 Centim. Höhe und 13 Centim. Dicke. An den beiden Längsseiten des Steines ist eine sogenannte Füllung *B* eingemeisselt von einer der Dicke der Eisenplatte *C* entsprechenden Ausladung. Diese Füllung dient dazu, die Eisenplatte *C* aufzunehmen, die in ihrer Mitte durchbohrt und mit der Röhre *c* (aus Eisenblech) versehen ist. Eine ganz gleiche Platte ist in die entgegengesetzte Wand des Bausteines eingesetzt. Diese Platten sind, wie Fig. 51 versinnlicht, mittelst der Eisenklammern *a* und *a'* und *b* und *b'* in die Füllung fest eingelassen, und es wird dann der ganze Stein mit einem luftdichten Firniss, am besten Offenbacher Asphalttheerfirniss sorgfältig überzogen. Fügt man an die Röhre *c* des Apparates einen Cautchoukschlauch, und bläst durch diesen Luft ein, während die an der entgegengesetzten Röhre *c* angebrachte Cautchoukröhre in ein Gefäss mit Wasser taucht, so sieht man die Luft in grossen Blasen durch das Wasser entweichen. Bläst man durch *c* mit einem raschen Stosse Luft ein, während man vor *c'* eine angezündete Kerze hält, so verlischt diese, wie wenn man

sie direct ausgeblasen hätte. Verbindet man *c* durch einen Cautchoukschlauch mit der Gasleitung, so kann man schon nach wenigen Minuten das Gas bei *c'* anzünden; die Flamme ist aber natürlich schwach und nur in der Röhre *c'* sichtbar. Treibt man nun aber durch *c* einen raschen Luftstrom, so brennt das Leuchtgas bei *c'* mit schuhlanger Flamme heraus. Man kann sich auch einen derartigen Apparat im Kleinen mit einer Sandsteinscheibe von etwa der Grösse eines Zweithalerstücks und 1 Zoll Dicke anfertigen lassen; ein derartiger kleiner Apparat dient namentlich dazu, um zu zeigen, dass wenn Bausteine feucht sind, sie keine Luft mehr durchlassen. Man kann nämlich auch mit diesem Apparate, indem man durch *c* Luft einbläst, so viel Luft durchtreiben, dass aus *c'*, welches unter Wasser taucht, Luft in Blasen austritt. Saugt man aber durch *c'* Wasser auf, so dass dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Der Grund, warum man durch den Pettenkofer'schen Apparat so auffallende Wirkungen erzielt, ist einfach. Indem nämlich die ganze Oberfläche des Steins mit einem inpermeablen Ueberzuge versehen ist, kann die in dem Steine befindliche Luft, die man durch Einblasen neuer Luft verdrängt, nicht nach allen Seiten und daher unmerklich entweichen, sondern sie wird in dem Steine selbst concentrirt, und genöthigt, auf dem einzig möglichen Wege, nämlich durch die Röhre *c'*, zu entweichen.

Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses in einer genau calibrirten Glasröhre enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau ab, und bringt hierauf, wie Fig. 53 zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Gas ein. Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser, und giesst ihn stets unter Wasser von etwa 40° C. in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an seinem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht, und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel lässt man so lange im Gase, als noch Volumenabnahme stattfindet, und sich um die Phosphorkugel herum weisse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumenabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus, und misst das rückständige Gasvolum. Was verschwunden ist war Sauerstoff. Reducirt man die Gasvolumina auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältniss von 21 Volumprocenten sich nähern.

Fig. 53.



Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Wasserstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

		N : H
NH	= Imid	14 : 1
NH_2	= Amid	14 : 2
NH_3	= Ammoniak	14 : 3
NH_4	= Ammonium	14 : 4

Die zwei ersten dieser Verbindungen werden wir in der organischen Chemie, die letzte bei den Alkalien kennen lernen, zu denen sie wegen der Aehnlichkeit ihres Verhaltens in nächster Beziehung steht.

Ammoniak.

Formel NH_3. Aeq. 17. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 17,61, Stickstoff 82,39. Specif. Gewicht 0,5893 (Atmosph. Luft = 1), des liquiden bei 0^0 C. 0,6234 (Wasser von 0^0 = 1).

Eigenschaften.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechend durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, welches durch starke Abkühlung bis auf — 40^0 C, oder bei + 10^0 C unter einem Druck von $6^1/_2$ Atmosphären zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei — 80^0C. krystallinisch erstarrt. Das Ammoniakgas schmeckt ätzend, bräunt Curcuma-, bläut geröthetes Lackmuspapier und bildet mit sauren Gasen dicke weisse Dämpfe.

In Wasser ist das Ammoniakgas ausserordentlich löslich, bei 0^0 löst eine Gramme Wasser unter einem Drucke von 760^{mm} (Normalbarometerstand) 0,899 Grammes Ammoniak auf, demnach bei dieser Temperatur über 1000 C.C., und diese Absorption erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass in einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder das Wasser wie in einen leeren Raum stürzt.

Die wässerige Auflösung des Ammoniakgases riecht wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft, reagirt stark alkalisch und verhält sich überhaupt den caustischen Alkalien, von denen weiter unten die Rede sein wird, vollkommen ähnlich. Sie führt den Namen Ammoniakliquor, caustisches Ammoniak oder Salmiakgeist, und findet in der Technik und analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Ammoniakliquor. Salmiakgeist.

Durch Kochen verliert diese Auflösung, die im gesättigten Zustande ein specif. Gew. 0,875 zeigt, alles Ammoniak wieder, und es bleibt gewöhnliches Wasser zurück.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung eines galvanischen Stromes ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile, in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas

über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser, $NH_3 + 8O = NO_5, HO + 2HO$; durch activen Sauerstoff wird es in salpetersaures Ammoniak verwandelt. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung des Ammoniakgases in Wasser leitet. Vgl. S. 120. Mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper entzünden und verbrennt zu Wasser und Stickgas.

Vorkommen. Das Ammoniak ist, zum Theil an salpetrige Säure gebunden, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, wenngleich es darin in nur sehr geringer Menge enthalten ist; es ist ferner ein Product der Fäulniss und der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Da sich das Ammoniak bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe bildet, so ist es auch stets in der Damm- oder Ackererde enthalten. Endlich finden sich geringe Spuren desselben in der Exspirationsluft. Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Ammoniak kann nicht durch directe Einwirkung von Stickstoff auf Wasserstoff dargestellt werden. Wohl aber bildet sich diese Verbindung, wenn die beiden Elemente in statu nascendi zusammentreffen, so beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, wobei das Zink sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers und der Salpetersäure oxydirt, und dadurch auf der einen Seite Wasserstoff und auf der andern Seite Stickstoff in Freiheit gesetzt werden, die sich im Entstehungszustande zu Ammoniak vereinigen; ferner wenn man ein Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm leitet: $NO_2 + 5H = NH_3 + 2HO$. Seine einfachste Darstellung beruht auf der Zerlegung seiner Verbindungen durch caustische Alkalien oder Kalk. Gewöhnlich erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak und gebranntem Kalk. Soll es als Gas erhalten werden, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Will man es in wässeriger Auflösung, so leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser. Bildung und Darstellung.

Volumenverhältnisse. Wenn Ammoniakgas durch den galvanischen Strom zersetzt wird, so zerfällt es in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, wobei es seinen Umfang verdoppelt, d. h. das Volumen der 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff ist noch einmal so gross, wie das Volumen des ursprünglichen Ammoniaks war. 1 Volumen Ammoniak enthält demnach: Volumenverhältnisse.

$^1/_2$	Volumen Stickstoff . . .	0,4856
$1^1/_2$	„ Wasserstoff . .	0,1038
Ein Volumen Ammoniak wägt daher		0,5894

Das specifische Gewicht des Ammoniakgases wurde durch den Versuch = 0,597 gefunden, eine Zahl, welche mit der berechneten sehr nahe übereinstimmt. Die Formel des Ammoniaks ist:

$$NH_3.$$

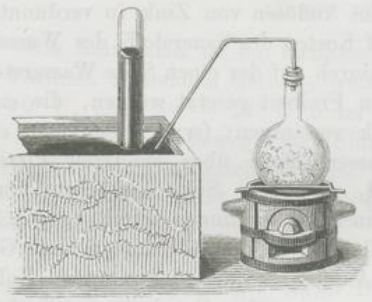
Ein Aequivalent Wasserstoff aber ist = 2 Volumina. Folglich sind drei Aequivalente Wasserstoff = 6 Vol., und es sind in einem Aequivalent Ammoniak 6 Vol. Wasserstoff mit 2 Vol. Stickstoff vereinigt. Da $1^1/_2$ Vol. Wasserstoff sich mit $^1/_2$ Vol. Stickstoff zu 1 Vol. Ammoniak condensiren, so müssen sich 6 Vol. H mit 2 Vol. N, d. h. das Vierfache davon, zu 4 Vol. = 1 Aeq. Ammoniak verdichten, und es ist der Raum, welchen 1 Aeq. Stickstoff in Gasgestalt einnimmt, genau so gross, wie der eines Aequivalentes Wasserstoff, und doppelt so gross, wie der eines Aequivalentes Sauerstoff. Man kann dies auch so ausdrücken: 14 Gewichtstheile Stickstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff nehmen einen gleich grossen Raum ein, der aber doppelt so gross ist, wie der von 8 Gewichtstheilen Sauerstoff.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Ammoniakgases.

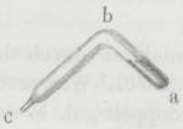
Zur Darstellung des Ammoniaks als Gas erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Salmiak mit 2 Thln. Kalkhydrat in einem mit Gasleitungsröhre versehenen Kolben, und fängt das entweichende Gas, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, über Quecksilber auf (Fig. 54).

Fig. 54.



Soll das Ammoniakgas getrocknet werden, so muss man es durch eine mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat gefüllte Röhre leiten, da Chlorcalcium zu diesem Zwecke unbrauchbar ist, indem es sich mit Ammoniak selbst verbindet. Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient der in Fig. 55 abgebildete Apparat.

Fig. 55.



In den Schenkel *ab* des natürlich dann noch bei *c* offenen Glasrohres *abc* bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf das Rohr bei *c* vor der Lampe zu. Erwärmt man hierauf das Rohr bei *ab* im Wasserbade, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

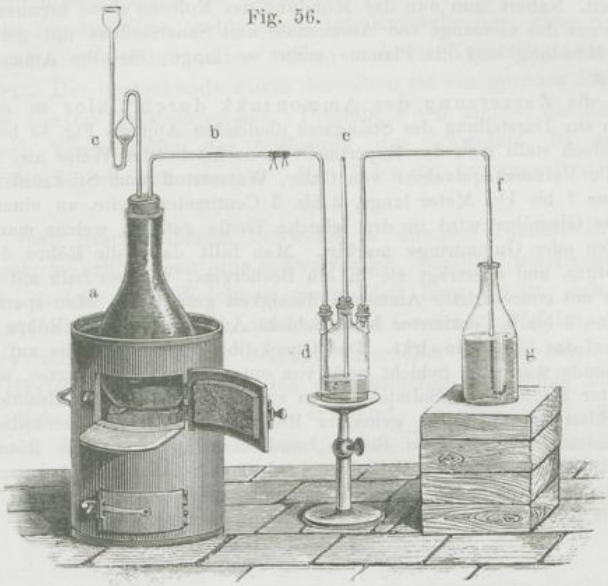
Darstellung des Ammoniakliquors.

Den Ammoniakliquor oder Salmiakgeist erhält man durch Sättigen von Wasser mit Ammoniakgas. Es dient dazu der Apparat Fig. 56.

Das in dem mit Sicherheitsröhre versehenen Kolben *a* aus Salmiak und Kalkhydrat entwickelte Ammoniakgas wird in der ebenfalls eine Sicherheitsröhre *c* enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen, und gelangt von hier in das Absorptionsgefäss *g*, welches zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird. Die Gasleitungsröhre muss bis auf den Boden der Absorptionsflasche reichen, da das speci-

fische Gewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist, wie das des Wassers. Sicherheitsröhren sind ferner unbedingt nothwendig, denn bringt man

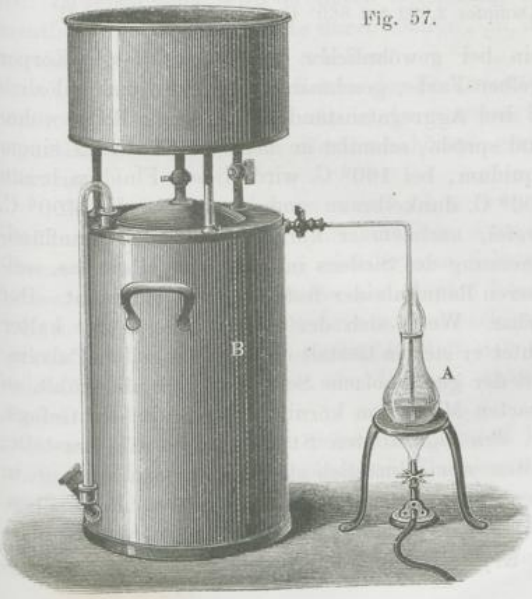
Fig. 56.



solche nicht an, so stürzt, wenn die Gasentwickelung nachlässt, das Wasser aus der Absorptions- und Waschflasche unfehlbar in den Entwickelungskolben zurück, und die Operation ist verdorben.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgas unter rascher Volumenabnahme des letzteren. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen Glascylinder zu $^2/_3$ mit Ammoniakgas über Quecksilber, und lässt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniakgas in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird. Schmelzen des Eises in Ammoniak.

Fig. 57.



Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase zeigt nachstehender Versuch Fig. 57.

In dem weithalsigen Kolben *A* erhitzt man sehr

concentrirten Ammoniakliquor zum Kochen, und leitet aus dem Gasometer *B* (Fig. 57, S. 155) einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgas in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Spahn, so verbrennt das Gemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor.

Um die Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor zu zeigen, kann man den zur Darstellung des Stickgases dienenden Apparat Fig. 45 benutzen, einfacher jedoch stellt man das Experiment in nachstehender Weise an, welches zugleich die Volumenäquivalenz von Chlor, Wasserstoff und Stickstoff veranschaulicht: eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter lange, 2 bis 3 Centimeter weite, an einem Ende geschlossene Glasröhre wird in drei gleiche Theile getheilt, welche man durch Papierstreifen oder Gummiringe markirt. Man füllt dann die Röhre über Wasser mit Chlorgas, und überträgt sie in ein Becherglas, welches halb mit Quecksilber und halb mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist. Man sperrt auf diese Weise eine 5 bis 6 Centimeter hohe Schicht Ammoniak in der Röhre ab, welche alsbald auf das Chlor einwirkt. Das Quecksilber steigt, und die auf dem Metall schwimmende wässerige Schicht perlt von entweichendem Stickgase, während das Chlor unter Bildung von Salmiakwolken verschwindet. Um die Reaction zu beendigen, erhitzt man in leicht geneigter Röhre das auf dem Quecksilber schwimmende Ammoniakvolum zum Sieden, und überträgt dann die Röhre in einen hohen mit Wasser gefüllten Cylinder, in dem sich innerer und äusserer Spiegel ins Niveau stellen können. Man findet dann, dass die 3 Volumina Chlorgas genau durch 1 Volumen Stickgas vertreten sind, nach der Formel:

$$NH_3 + 3\,Cl = 3\,HCl + N.$$

Schwefel.

Symbol S. Aeq. 16. Specif. Gew. 2,0454 krystallisirt; 1,975 amorph (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Dampfes 2,200 bei 860° C. (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde, schmilzt er bei + 111° C. zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum, bei 160° C. wird dieses Fluidum braun und zähflüssiger, bei 200° C. dunkelbraun und ganz zäh, bei 400° C. verwandelt sich der Schwefel, nachdem er kurz zuvor wieder dünnflüssiger war, unter der Erscheinung des Siedens in ein braungelbes Gas, welches einen 500 mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Der Schwefel ist also destillirbar. Wenn sich der Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben Pulvers: Schwefelblumen. Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu einer compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Formen gegossen, den sogenannten Stangenschwefel darstellt; findet dagegen das Erkalten nur allmählich statt, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen Prismen mit rhombischer Basis, welche dem fünften Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig,

Schwefelblumen.

Stangenschwefel.

werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich andere einem anderen Krystallsysteme angehörende Form. Die herrschende Form derselben ist ein gerades Rhombenoctaëder des vierten Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der Schwefel ist sonach dimorph (S. 67). Der Schwefel ist dimorph.

Wenn man geschmolzenen Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser giesst, so erhält man eine schwammige, braune, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält: den amorphen, plastischen Schwefel, dessen specif. Gewicht 1,957 ist, während das des krystallisirten 2,0454 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der weiche Schwefel bis auf 100° C. erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Der Schwefel erscheint daher in drei allotropischen Zuständen: Amorpher, plastischer Schwefel. Allotropische Zustände des Schwefels.

1. octaëdrischer Schwefel, α Schwefel genannt,
2. prismatischer Schwefel, β Schwefel „
3. amorpher Schwefel, γ Schwefel „

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines graulichweissen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulphuris praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich der Schwefelmetalle durch Säuren, in der Gestalt einer grauen schwammigen, zähen Masse erhalten. Schwefelmilch.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektricität und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten, lässt ein eigenthümlich knisterndes Geräusch hören, gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Wasser löst, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf, Alkohol, Aether, ätherische Oele, Ammoniak lösen ihn schwierig, ebenso fette Oele, dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, welche beiden Stoffe seine besten Lösungsmittel sind, reichlich aufgenommen; doch ist zu bemerken, dass nach starkem Erhitzen rasch abgekühlter Schwefel in Schwefelkohlenstoff sich nicht löst. Schmilzt man solchen Schwefel und lässt ihn langsam abkühlen, so wird er wieder löslich. Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Rhombenoctaëdern des vierten Krystallsystems.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung zu vereinigen. Wenn

Beim Verbrennen des Schwefels wird schweflige Säure gebildet,

der Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, der der bekannte Geruch des brennenden Schwefels zukommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure gebildet. Der Schwefel hat nächst dem Sauerstoff wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwickelung, Kupfer und Silber verbrennen in Schwefeldampf, wie Eisen im Sauerstoffgas.

mit einigen Metallen verbindet er sich unter Feuererscheinung.

Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, die schweflige Säure, zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält (siehe unten), kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Schornsteinbränden.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet, und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch gebunden. Der freie, gediegene Schwefel findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Croatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulkanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulkanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane, den sogenannten Solfataren, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu $^{9}/_{10}$ des technisch angewandten Schwefels kommen. Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle, die in der Mineralogie unter den Namen Kiese und Blenden bekannten Mineralien, sowie gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich kein gediegener Schwefel, wohl aber an andere Elemente gebunden. Im Pflanzenreiche ist der Schwefel Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten eiweissartigen Körper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls; ferner ist er in den Pflanzensäften in der Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich ebenfalls als Bestandtheil der eiweissartigen Körper: der sogenannten Blutbildner, des Eiweiss- und Faserstoffs, der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrirender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich ebenfalls in der Form schwefelsaurer Salze.

Im Mineralreiche.

Im Pflanzenreiche.

Im Thierreiche.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Schwefel wird im Grossen durch Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels gewonnen. Dies geschieht durch eine

doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird hierauf gewöhnlich einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers, der Schwefelblumen, erhalten wird. Auch aus Schwefelkies, einer als Mineral vorkommenden Verbindung des Eisens mit Schwefel, wird durch Destillation Schwefel gewonnen.

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels.

Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichen derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen; eine in spanischem Rohschwefel, durch Destillation kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten, vorkommende ist die mit Thallium, einem neuen Metalle. Die käuflichen Schwefelblumen reagiren von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich etwas sauer. Durch Waschen können sie davon befreit werden, indem man sie nämlich wiederholt mit Wasser abspült. (*Flores sulfuris loti* der Pharmacie.)

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt sieben Oxydationsstufen des Schwefels, welche alle den Charakter von Säuren besitzen. Diese Oxyde haben folgende Zusammensetzung:

		Schwefel		Sauerstoff
S_2O_2 =	Dithionige Säure, Unterschweflige Säure	32	:	16
S_5O_5 =	Pentathionsäure	80	:	40
S_4O_5 =	Tetrathionsäure	64	:	40
S_3O_5 =	Trithionsäure	48	:	40
$S\ O_2$ =	Monothionige Säure, Schweflige Säure .	16	:	16
S_2O_5 =	Dithionsäure, Unterschwefelsäure	32	:	40
$S\ O_3$ =	Schwefelsäure, Monothionsäure	16	:	24

In diesen Verbindungen tritt das Gesetz der multiplen Proportionen wieder deutlich zu Tage. Ihre Bezeichnungen sind abgeleitet von *θεῖον*, Schwefel, unter Vorsetzung der die Anzahl der Schwefeläquivalente bezeichnenden griechischen Zahlwörter und Anfügung der Endsylben ige, wo dies den Principien der älteren Nomenclatur entspricht. Wir werden nur die wichtigeren dieser Verbindungen eingehend besprechen. Es sind die unterschweflige, schweflige, Unterschwefel- und Schwefelsäure.

Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Formel SO_2. Aeq. 32. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0, Sauerstoff 50,0. Specif. Gewicht 2,247 (Atmosph. Luft = 1), der liquiden 1,49 (Wasser = 1).

Eigenschaften.

Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas dar von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen in diesem Gase augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel).

Liquide schweflige Säure.

Das schwefligsaure Gas ist coercibel. Schon bei — 10° C. und ohne Anwendung stärkeren Druckes, ebenso aber auch ohne Anwendung von Kälte bei einem Drucke von 3 Atmosphären wird es zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von — 50° C. bis — 60° C. erzeugt und bei — 75° C. krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht der liquiden schwefligen Säure ist = 1,49.

Wässrige schweflige Säure.

Von Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt, und zwar vermag Wasser von 8° C. sein 58,6faches Volumen an diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser, die wässerige schweflige Säure, besitzt Geruch und Geschmack der gasförmigen, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sowohl in gasförmigem Zustande, als auch in wässeriger Lösung besitzt die schweflige Säure die Eigenschaft, auf viele gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe bleichend zu wirken, die Farbe der entfärbten Stoffe wird aber durch Behandlung mit stärkeren Säuren, Aether, ätherischen Oelen, Benzol und anderen Stoffen mehr, wieder hergestellt. Wegen dieser bleichenden Eigenschaften der schwefligen Säure werden die Dämpfe brennenden Schwefels als Bleichmittel bei Strohgeflechten und bei Seiden- und Wollenzeugen, und zum sogenannten Schwefeln (Bleichen) des Hopfens angewandt.

Hydrat der schwefligen Säure.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0° aus, oder leitet man schwefligsaures Gas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, so bildet sich eine blättrig- krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, ein Hydrat, welches nach der Formel SO_2, 15 HO zusammengesetzt ist. Bei + 4° C. schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gas. Dieses Hydrat scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem schwefligsauren Gas und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Erhitzt man wässrige schweflige Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 200° C., so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt sie unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure höher oxydirt, doch bleiben trockenes schwefligsaures Gas und trockenes Sauerstoffgas gemengt, ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefelsäureanhydrid. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässriger Lösung sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäurehydrat, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht, erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsauren Bleioxyd ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten Desoxydations- oder Reductionsmittel. Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Mit Chlor vereinigt sich die schweflige Säure zu einer nach der Formel SO_2, Cl zusammengesetzten Verbindung, dem Sulfurylchlorid, einer farblosen beweglichen Flüssigkeit, die bei 77° C. siedet, und durch Wasser sogleich in Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze, in welchen der Sauerstoffgehalt der Basis halb so gross ist, wie der der Säure. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc, werden sie unter Aufbrausen und Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren. Schwefligsaure Salze.

Vorkommen. Die schweflige Säure wird aus manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgestossen. Wenn man berücksichtigt, dass sich der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe von Vulkanen findet, und dass die schweflige Säure das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so kann man über die Entstehung der vulkanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein. Vorkommen.

Darstellung. Die Methoden zur Darstellung der schwefligen Säure lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. man oxydirt den Schwefel zu schwefliger Säure, a. durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder im Sauerstoffgase, b. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Braunstein mit Schwefel ($2\,MnO_2 + S = 2\,MnO + SO_2$), von Kupferoxyd mit Schwefel ($2\,CuO + 2\,S = Cu_2S + SO_2$); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ($Cu + 2\,SO_3, HO = CuO, SO_3 + SO_2 + 2\,HO$), oder b. durch Kohle oder durch Schwefel. Darstellung.

Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber gesche-

hen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird; zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen in Spuren mit übergerissen wird, und von Wasser befreit, und hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässrigen schwefligen Säure leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu erfüllt, bis zur Sättigung rasch ein, und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Volumverhältnisse.

Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht. Es muss sonach das schwefligsaure Gas ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten.

Ein Volumen schwefligsauren Gases wägt	2,247
Zieht man davon ab ein Volumen Sauerstoff	1,106
so bleibt als Rest . .	1,141.

Ein Volumen Schwefeldampf wägt 2,2000. Theilen wir diese Zahl durch 2, so haben wir:

$$\frac{2,2000}{2} = 1,100,$$

eine Zahl, welche mit 1,141 so ziemlich stimmt; es würde demnach die gasförmige schweflige Säure enthalten:

$^1/_2$	Vol. Schwefeldampf . .	1,100
1	„ Sauerstoff	1,106
1	Vol. schweflige Säure . .	2,206.

Der Grund, warum die berechnete Dichtigkeit des schwefligsauren Gases von der gefundenen etwas mehr abweicht, wie in anderen Fällen, ist in dem Umstande zu suchen, dass das schwefligsaure Gas als ein sehr leicht verdichtbares dem Mariotte'schen Gesetze nicht genau folgt, und sonach sein Volumen nicht genau proportional ist dem Drucke, unter dem es sich befindet. Es zieht sich nämlich bei einem gewissen Drucke etwas stärker zusammen, als diesem Verhältnisse entspricht. Eine ähnliche Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigen alle coercible Gase, und um so mehr, je näher ihrem Verdichtungspunkte sie sich befinden. Auch der Ausdehnungscoëfficient des schwefligsauren Gases ist dem zu Folge von dem der atmosphärischen Luft und anderer permanenter Gase etwas abweichend.

Aus der vorstehenden Betrachtung erhellt ausserdem, dass $^1/_2$ Volumen Schwefeldampf genau so viel wägt, wie 1 Volumen Sauerstoffgas, demnach ist 1 Volumen Schwefeldampf noch einmal so schwer, wie 1 Volumen Sauerstoff, das ist aber das Verhältniss der Aequivalente 16 und 8.

Schwefelsäureanhydrid.

Formel SO_3. Aeq. 40. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.
Specif. Gewicht 1,9546 (Wasser = 1).

Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine weisse, schnee- oder amianthähnliche, aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Masse dar, welche an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstösst, indem sie eine sehr bedeutende Dampftension besitzt, d. h. schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zeigt, Gasgestalt anzunehmen. Sie ist leicht schmelzbar, allein über Schmelzpunkt und Siedepunkt stimmen die Angaben der Beobachter nicht überein. Die wasserfreie Schwefelsäure zieht, wie alle Anhydride, mit grösster Begierde Wasser auch aus der Luft an, vereinigt sich mit selbem chemisch und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäurehydrat. Wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure fallen, so findet Lichtentwickelung und Explosion statt. Mit Chlornatrium der Destillation unterworfen, gibt das Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung von der Formel S_2O_5Cl die Monochlorschwefelsäure, eine farblose ölige Flüssigkeit von 145° C. Siedepunkt und 1,762 specif. Gewicht. Durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird das Schwefelsäureanhydrid sogleich zerlegt, es bildet sich Wasser, und Schwefel scheidet sich ab, der in der überflüssigen Säure sich mit blauer Farbe löst, und damit schweflige Säure bildet; es röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht, und verbindet sich mit Schwefel und Jod. In Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Es ist höchst ätzend und giftig. Eigenschaften.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner indem man trockenes schwefligsaures und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natrons. Darstellung.

Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat. (Monothionsäure.)

Formel SO_3, HO, oder SO_4, H. Aeq. 49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6; Sauerstoff 65,3; Wasserstoff 2,1, oder Schwefelsäure 81,63; Wasser 18,37.
Specif. Gewicht bei 0° 1,854 (Wasser = 1).

Das Schwefelsäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige Flüssigkeit ohne Geruch, und an der Luft keinen Rauch ausstossend. Sie Eigenschaften.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser, indem ihr specifisches Gewicht 1,854 beträgt, und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Das Schwefelsäurehydrat ist destillirbar, d. h. es kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein sein Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei + 338° C. und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht, und dann eine Säure von 98,7 Proc. Schwefelsäurehydrat überdestillirt. Auch in den festen Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige sechsseitige Prismen dar. Die concentrirte Schwefelsäure, sowie sie in den Handel kommt, ist kein reines Schwefelsäurehydrat, sondern enthält etwa $^1/_{12}$ Aequivalent Wasser mehr als dem Hydrate entspricht. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle des reinen Schwefelsäurehydrats; dieses einmal fest gewordene schmilzt dann erst bei + 10,5° C. Einmal geschmolzen bleibt es auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirtes Hydrat in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10,5° C. steigt.

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats ist seine grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass es auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem es dabei natürlich immer wässriger wird und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich seine wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden, und ebenso verlieren Gase, wenn sie mit Wasserdampf gemengt durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dgl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser vermischt sich das Schwefelsäurehydrat in allen Verhältnissen, dabei aber findet beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie vermischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung

in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen, wo die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner, es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäurehydrat und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $^{29}/_{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1. Gemische von Schwefelsäurehydrat und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass das Schwefelsäurehydrat sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers noch weiter chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Thle. Säure mit 18,4 Thln. Wasser vermischt, einer Menge, welche das Schwefelsäurehydrat genau schon enthält, eine Säure entsteht, die ein specifisches Gewicht von 1,78 zeigt und bei $+ 4^0$ C. krystallisirt. Diese Säure betrachtete man daher als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure, welches der Formel $SO_3, 2HO$ entsprechen würde. Ausserdem nahm man noch folgende Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an: $SO_3, 3HO$ und $2SO_3, HO$, letztere ist ebenfalls bei 0^0 krystallisirbar. Man hat alle diese zum Theil noch hypothetischen Verbindungen Hydrate genannt. Es scheint in ihnen aber das Wasser eher die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukömmt und ist jedenfalls sehr lose gebunden. Erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalt, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, es steigt der Siedepunkt fortwährend, während verdünntere Säure übergeht, bis der Rückstand in der Retorte die Concentration von 98,7 p. C. Schwefelsäurehydrat erreicht hat, dann geht bei der constant bleibenden Temperatur von 338° C. die Säure von der angegebenen Stärke über.

und Contraction des Volumens des Gemisches.

Verdünnte Schwefelsäure.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

Durch Vermischung des Schwefelsäurehydrats mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und vermindert sich ihr specifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäurehydrat ohne Schwierigkeit finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, so namentlich, wie wir bereits gesehen haben, auch die Salpetersäure.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten

Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenannte englische Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist ein mehr oder weniger verunreinigtes Schwefelsäurehydrat mit etwas mehr Wasser, als einem Aequivalent entspricht. Durch hineingefallenen Staub u. dgl. ist sie gewöhnlich gelblich gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 specif. Gew., stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus und ist ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat, und wahrscheinlich auch der Verbindung $2SO_3, HO$; wenigstens scheidet sich diese Verbindung aus dem Nordhäuser Vitriolöl in grossen Krystallen aus, wenn dasselbe unter 0^0 abgekühlt wird. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind wasserfreie Schwefelsäure, und durch gelindes Erwärmen kann ihr diese vollständig entzogen werden. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids.

Englische Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure ein Theil oder aller Sauerstoff entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, zum Theil in schweflige Säure verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu schwefliger Säure reducirt, Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Durch starke galvanische Ströme scheint sie in Schwefel und Sauerstoff zu zerfallen. Auch durch Wasserstoff in Ausscheidungszustand, wird die Schwefelsäure und zwar zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man nämlich auf Zink und Wasser concentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Säure wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einigen Gewässern Tennessees und Javas, — im Thierreiche merkwürdiger Weise als Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galia*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte, d. h. in vielem Wasser aufgelöste ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet, im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Schwefelsäurehydrats wird für gewöhnlich nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft

30,000 Ctr. jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde. Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen beruht darauf, dass zwar durch Verbrennung von Schwefel allein keine Schwefelsäure erhalten wird, sondern nur schweflige Säure, dass aber die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schweflige Säure, wenn sie mit atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung kommt, allmählich, bei Gegenwart aber von energischeren Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Untersalpetersäure, sehr rasch in wasserhaltige Schwefelsäure übergeführt wird. Theorie des Verfahrens.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelkiesen erzeugte schweflige Säure gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in innen mit Blei ausgelöthete, aus Holz gezimmerte Kammern geleitet (sogenannte Bleikammern), in welchen die Oxydation der schwefligen Säure sofort stattfindet. Die gebildete, natürlich sehr verdünnte Schwefelsäure schlägt sich als Regen nieder und sammelt sich am Boden der Kammern an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und vollständiger aufeinander einwirken können. Bleiplatten werden deshalb zur Ausfütterung der Kammern verwendet, weil das Blei ein Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen wird.

Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig und überdiess durch Salpetersäure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinkesseln geschieht.

Der bei der Schwefelsäuregewinnung stattfindende Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

I. Salpetersäurehydrat, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:

$$SO_2 + NO_5, HO + nHO = SO_3, HO + NO_4 + nHO.$$

II. Untersalpetersäure in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf zerlegt sich in Salpetersäurehydrat und Stickoxyd:

$$3(NO_4) + 2HO = 2(NO_5, HO) + NO_2.$$

III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt gibt Untersalpetersäure:

$$NO_2 + 2O = NO_4.$$

Man sieht hieraus, dass sich die durch Oxydation der schwefligen Säure reducirte Salpetersäure immer wieder regenerirt, indem durch den stets vorhandenen Wasserdampf die Untersalpetersäure

in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt wird, welch letzteres bei Gegenwart von überschüssiger atmosphärischer Luft wieder zu Untersalpetersäure wird und so geht der Process fort und fort, und es erklärt sich hieraus, warum eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die auf die besprochene Weise gewonnene Schwefelsäure ist noch etwas wasserhaltiger, als dem Hydrat entspricht, und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Bleioxyd, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

Wenn es bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern an Wasser fehlt, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Ueber die Zusammensetzung dieser Krystalle herrscht noch einige Unsicherheit. Es ist nämlich noch nicht ausgemacht, ob sie als eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure: $2\,SO_3$, NO_3, HO, oder auch SO_3, $HO\,.\,SO_3$, NO_3, — oder mit Untersalpetersäure nach der Formel $SO_3, HO\,.\,SO_3\,.\,NO_4$ zusammengesetzt, zu betrachten sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäurehydrat und salpetrige oder Untersalpetersäure. Ihre Bildung ist im Fabrikbetriebe möglichst zu vermeiden, denn wenn sie durch Wasser nicht alsbald zerlegt werden, so lösen sie sich auf, und verunreinigen die Säure; ausserdem wird dadurch eine gewisse Menge salpetriger Säure unwirksam.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls.

Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl wird durch gelindes Glühen eines Salzes der Schwefelsäure, des schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriols) erhalten, welches dabei seine Schwefelsäure in der Art verliert, dass die Hälfte davon überdestillirt und die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt. Die Destillation geschieht aus thönernen Retorten und in Vorlagen aus demselben Material. Wohl das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Nordhäuser Vitriolöl wird aber auf die Weise bereitet, dass man in die Vorlagen bereits vor der Destillation englische Schwefelsäure bringt und nun erst destillirt.

Unterschwefelsäure.

Formel S_2O_5. Aeq. 72. Syn.: Dithionsäure. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 44,44, Sauerstoff 55,56.

Die Unterschwefelsäure ist im Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

Eigenschaften.

Im Hydratzustande stellt die Unterschwefelsäure eine geruchlose saure Flüssigkeit dar, welche in der Hitze in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. In der That ist sie so zusammengesetzt, dass man sie als

eine Verbindung von gleichen Aequivalenten schwefliger Säure und Schwefelsäure betrachten könnte: $S_2O_5 = SO_2 + SO_3$.

Ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

Darstellung. Man erhält die Unterschwefelsäure, indem man schwefligsaures Gas in mit kaltem Wasser angerührtes Mangansuperoxyd leitet, wobei unterschwefelsaures Manganoxydul entsteht: Darstellung.

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnO, S_2O_5.$$

Das unterschwefelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschwefelsauren Baryt, wobei Manganoxydul sich abscheidet; den unterschwefelsauren Baryt zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt und freie Unterschwefelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird. Statt des Mangansuperoxydes kann auch Eisenoxydhydrat genommen werden, wobei anfangs schwefligsaures Eisenoxyd entsteht, welches sich aber in verschlossenen Gefässen in ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefelsaurem Eisenoxydul umsetzt:

$$(Fe_2O_3, 3SO_2 = FeO, SO_2 + FeO, S_2O_5).$$

Durch Barytwasser wird aus dieser Lösung Eisenoxydulhydrat und schwefligsaurer Baryt niedergeschlagen, während unterschwefelsaurer Baryt in Lösung bleibt.

Unterschweflige Säure.

Formel S_2O_2. Aeq. 48. Syn.: Dithionige Säure. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 66,66; Sauerstoff 33,34.

Die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, da sie, so wie man versucht, sie aus ihren Verbindungen frei zu machen, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt: $S_2O_2 = SO_2 + S$. Ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Werden die Salze der unterschwefligen Säure mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der unterschwefligsauren Salze ist die Gewinnung des unterschwefligsauren Natrons, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefelpulver kocht.

Durch Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure wird unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet, neben diesem aber auch schwefligsaures Zinkoxyd:

$$2Zn + 3SO_2 = ZnO, S_2O_2 + ZnO, SO_2.$$

Alle löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers und namentlich auch Chlorsilber aufzulösen. Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschwefligsaure Natron in der analytischen Chemie und in der Photographie zum Fixiren der Bilder Anwendung.

Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Trithionsäure.

Trithionsäure: S_3O_5, bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali, wobei sich trithionsaures Kali bildet.

Tetrathionsäure.

Tetrathionsäure: S_4O_5, wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron Jod bis zur Sättigung auflöst:

$$2(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5.$$

Pentathionsäure.

Pentathionsäure: S_5O_5, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:

$$5SO_2 + 5HS = S_5O_5 + 5HO + 5S.$$

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

Experimente mit Schwefel.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte mit lose angelegter Vorlage (ohne Korkverbindung) über der Weingeist- oder Gaslampe. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen, kühlt man nicht ab, so schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel, und lässt den flüssig gewordenen Schwefel sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstösst man diese mit einem Glasstabe, und lässt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfliessen. Nach dem vollständigen Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Tiegels mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 3. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung auf einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 4. Darstellung des plastischen Schwefels. Man erhitzt Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel über 200°C. und giesst den geschmolzenen Schwefel in einem dünnen Strahle in eine Schale mit kaltem Wasser aus. 5 Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 6. Verbrennung des Schwefels. 7. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einer tubulirten Glasretorte in Dampf, nachdem man in die Retorte, in den Glasstöpsel der Tubulatur eingeklemmt, sehr dünne schmale Streifen Kupferblech oder sehr dünnen Kupferdraht gebracht hat. Sowie die Retorte mit Schwefeldampf erfüllt ist, verbrennt das Metall unter lebhaftem Erglühen zu Schwefelmetall.

Darstellung des schwefligsauren Gases.

Zur Darstellung der schwefeligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 58 abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdrehspähne oder Quecksilber, und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, so dass der Kolben zu etwa $1/3$ gefüllt ist. Die an den Kolben sich anschliessende Wulf'sche dreihalsige Flasche enthält etwas

Wasser, und dient dazu, das Gas zu waschen, d. h. vom Dampf der mit übergerissenen Schwefelsäure zu befreien. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Fig. 58.

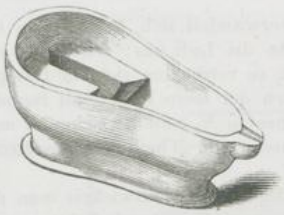
Fig. 59.

Das Erwärmen des Kolbens geschieht entweder durch einige glühende Kohlen, oder mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, jedenfalls vorsichtig, und es ist dahin zu sehen, dass die Kupferdrehspähne sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannen sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 59 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Glascylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 60. Quecksilberwannen.

Im Allgemeinen giebt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern, und doch hinreichend tief sind. Die Glascylinder, welche man zum Auffangen der Gase über Quecksilber anwendet, müssen stark im Glase sein, weil sie sonst sehr leicht durch die Schwere des Quecksilbers zersprengt werden.

Fig. 60.



Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 61 (a. f. S.). Darstellung der liquiden schwefligen Säure.

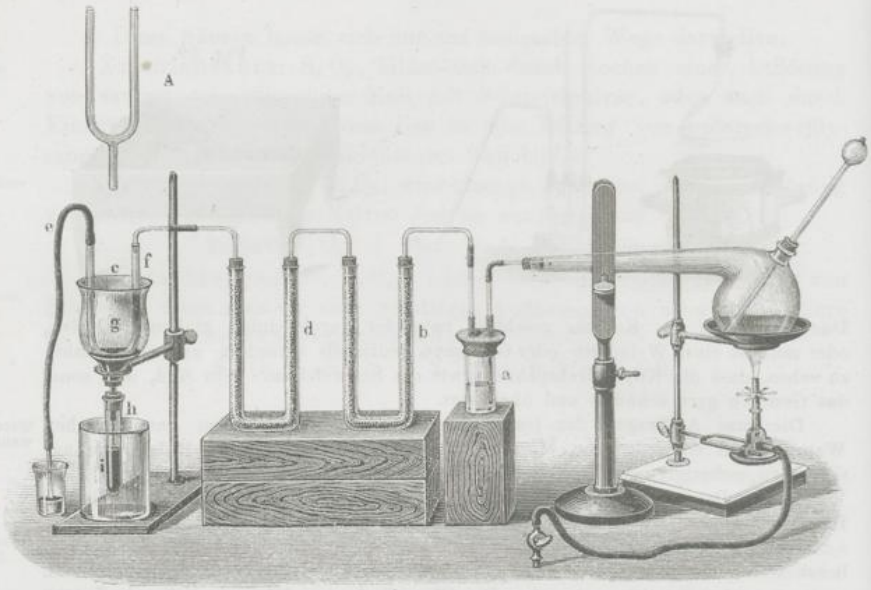
Das Gas wird auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt, in der Flasche *a* gewaschen, und geht von hier durch zwei U-förmige Röhren *b* und *d*, von denen die erste schwefelsaures Kali, die zweite Chlorcalcium in groben Stücken enthält, durch welche Substanzen es von aller Schwefelsäure und aller Feuchtigkeit vollkommen befreit wird. Aus diesen Röhren gelangt das Gas in den Apparat *c*. Derselbe besteht aus der U-förmigen Röhre *f*, die an ihrer unteren Biegung eine Tubulatur besitzt, und sich in der mit einer Kältemischung gefüllten, unter *n* tubulirten Glocke *g* befindet. Die Tubulatur der U-Röhre *f* geht durch die mit einem Kork verschlossene Tubulatur der Glocke *g*, und mündet luftdicht in die Proberöhre *h*, welche in einen mit Schnee und Kochsalz gefüllten Cylinder *i* herabreicht. Das in der Röhre *f* verdichtete schwefligsaure Gas tropft in die Proberöhre *h*, welche man, wenn sie damit gefüllt ist, abnehmen, und durch eine andere ersetzen kann. Die U-Röhre für sich mit der Tubulatur versinnlicht *A*. Durch die Leitungsröhre *e* leitet man das überschüssige schwefligsaure Gas, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Wasser oder in einen schädliche Gase abführenden Zugcanal.

Will man die liquide schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Aufbewahrung der

liquiden schwefligen Säure.

Ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 62 versinnlicht. Der obere Theil *A* dieser Röhre dient als Trichter.

Fig. 61.



Wird die Säure durch selben eingegossen, so verwandelt sich der erste in die Röhre *B* gelangende Tropfen in Dampf, und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe der schwefligen Säure, und es füllt sich der leere Raum mit liquider schwefliger Säure an. Wenn die Röhre zu $^2/_3$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Fig. 62.

Darstellung wässriger schwefliger Säure.

Zur Darstellung wässriger schwefliger Säure entwickelt man der geringeren Kosten halber das schwefligsaure Gas durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gepulverter Holzkohle, und leitet das in einer Waschflasche von Schwefelsäure befreite Gas in Flaschen, welche mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser beinahe ganz angefüllt sind, in sehr raschem Strome ein, um den Zutritt der Luft, so viel wie möglich zu vermeiden. Sobald die Lösung gesättigt ist, werden die Flaschen luftdicht verkorkt, und umgekehrt mit durch Wasser von der Luft abgesperrten Pfropfen aufbewahrt (vgl. Schwefelwasserstoffwasser).

Bei dem Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge von schwefligsaurem und Kohlensäuregas. Diese Beimengung ist aber für die Darstellung der wässrigen schwefligen Säure von keinem Nachtheil, da die anfangs vom Wasser absorbirte Kohlensäure in dem Maasse, als sich die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, wieder ausgetrieben wird.

Die die Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternden wichtigeren Experimente sind etwa noch folgende:

Experimente mit schwefliger Säure.

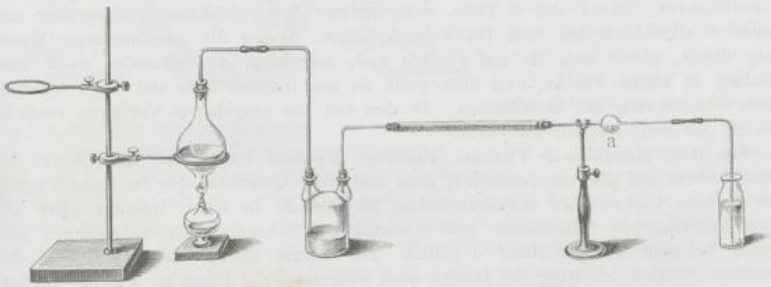
1. Brennende Körper verlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse

auf einem Glasteller oder dergleichen stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel, und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an, und stürzt die Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden alsbald vollkommen weiss. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 63. 3. Die liquide Säure siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihr lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit liquider schwefliger Säure gefüllten Röhre ab, wobei die Säure sogleich in lebhaftes Sieden geräth. 4 Die liquide schweflige Säure erzeugt beim Verdunsten sehr bedeutende Verdunstungskälte. Man giesst etwas liquide schweflige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Thermometers, wodurch das Quecksilber gefriert. Stellt man diesen Versuch mit einem Weingeistthermometer an, so fällt dieses bis auf — 50° bis — 60° C. In beiden Fällen wird die Wirkung beschleunigt, wenn man auf die Kugel bläst, oder die Verdunstung durch rotirende Bewegung des Thermometers beschleunigt. Auf Wasser gegossen macht die schweflige Säure selbes augenblicklich gefrieren. 5. Die schweflige Säure wirkt als Reductionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem reinen schwefligsauren Gase gefüllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss, und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuperoxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen:

Fig. 63.

Man fällt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron, und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Bleioxyd in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man $3\frac{1}{2}$ Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron. Auch mittelst des Apparates Fig. 64

Fig. 64.



lässt sich dieser Versuch anstellen. Das auf gewöhnliche Weise aus Quecksilber und Schwefelsäure entwickelte, gewaschene und getrocknete Gas leitet man in die Kugelröhre *a*, in welcher sich das Superoxyd befindet, welches darin mit der Lampe zweckmässig erwärmt wird.

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsichtig, und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem an den Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korks gut angepassten langhalsigen kleinen Kolben, oder in

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch vorsichtige Destillation

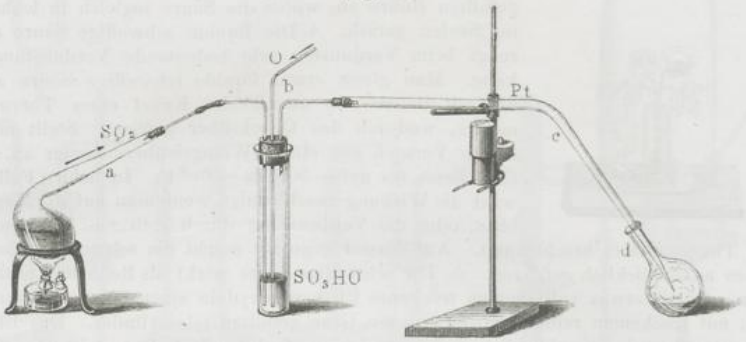
von Nordhäuser Vitriolöl,

einer Flasche, die natürlich vollkommen trocken sein müssen, und von einer Kältemischung umgeben sind, auffängt.

durch Einwirkung von Platinschwamm auf ein Gemenge von schwefligsaurem und Sauerstoffgas,

Ein anderer sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von trockenem schwefligsauren und Sauerstoffgas. Fig. 65.

Fig. 65.



Man leitet durch die mit Platinschwamm zum Theil gefüllte starke Glasröhre *c* ein Gemenge von getrocknetem schwefligsaurem Gas aus *a* und von Sauerstoffgas aus dem Gasometer *b*, während die Stelle der Röhre, wo der Platinschwamm liegt, zum Glühen erhitzt wird. An die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angefügt, welche von einer Kältemischung umgeben ist, und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Der Platinschwamm kann auch durch Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd ersetzt werden. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der katalytischen Wirkungen.

durch Zersetzung von doppelt schwefelsaurem Natron.

Auch durch Erhitzen von doppelt schwefelsaurem Natron ($NaO, 2SO_3$) lässt sich wasserfreie Schwefelsäure gewinnen. Man mischt 3 Thle. frisch geglühtes schwefelsaures Natron mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge allmählich bis zum Dunkelrothglühen. Wenn die geschmolzene Masse ruhig fliesst, giesst man sie auf Platten aus, zerschlägt die Schmelze nach dem Erkalten in kleine Stücke, und unterwirft sie aus irdenen oder mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation. In den mit Eis umgebenen Vorlagen verdichtet sich das Schwefelsäureanhydrid.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls im Kleinen.

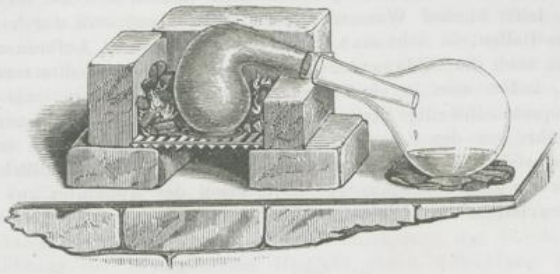
Ein dem Nordhäuser Vitriolöl ähnliches Product kann man im Kleinen im Laboratorium auf die Art darstellen, dass man eine Quantität des im Handel unter dem Namen Colcothar vorkommenden Eisenoxyds in einer irdenen oder mit Thon beschlagenen Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, und hierauf bei sehr starker Hitze destillirt. Die zuerst übergehenden Parthien des Destillats werden beseitigt, die letzten aber aufgefangen. Diese so wie die vorhergehende Destillation müssen bei sehr starker Hitze bewerkstelligt werden. Man nimmt sie daher am zweckmässigsten in einem aus einem Roste und aus Ziegelsteinen *ex tempore* erbauten Ofen vor, wie ihn Fig. 66 veranschaulicht.

Darstelung der englischen Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die Bereitung der englischen Schwefelsäure lässt sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen und durch einen Collegienversuch veranschaulichen, und zwar dient dazu zweckmässig der in Fig. 67 abgebildete Apparat. *A* die Bleikammer repräsentirend, ist ein grosser Glasballon, in diesen und zwar bis nahe an den Boden desselben sind mittelst eines durchbohrten Korkes Gasleitungsröhren eingesenkt, die die Materialien zur Schwefelsäureerzeugung in den Ballon führen. Aus dem Kolben *a* entwickelt man mittelst Kupferblech und Schwefelsäure schwefligsaures Gas, aus dem Kolben *b* aus Kupferdrehspähnen und Salpetersäure Stick-

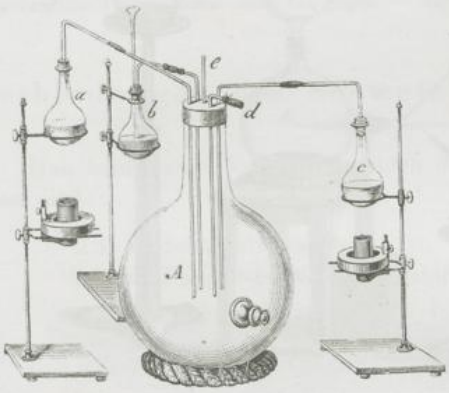
oxydgas, aus dem Kolben *c*, in welchem sich Wasser befindet, welches zum Kochen erhitzt wird, Wasserdampf. Die vierte mit einem Cautchoukrohre versehene Röhre *d*

Fig. 66.



dient dazu, um mittelst eines gewöhnlichen Handblasbalges atmosphärische Luft in den Ballon zu treiben. Die kurze oben offene Glasröhre *e* endlich gestattet den überschüssigen Gasen einen Ausweg.

Fig. 67.



Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so entwickelt man durch Erhitzen des Kolbens *a* zuerst Schwefligsäuregas, und hierauf Stickoxydgas; sobald letzteres in den Ballon gelangt, bilden sich sogleich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Leitet man hierauf aus *c* Wasserdampf zu, während sich schwefligsaures Gas fort und fort entwickelt, so wird der Inhalt des Ballons wieder farblos, indem die schweflige Säure zu sich niederschlagender Schwefelsäure oxydirt, dagegen die Untersalpetersäure zu Stickoxyd reducirt wird. Durch abwechselndes und zeitweiliges Zuleiten von Stickoxyd, schwefliger Säure, atmosphärischer Luft und Wasserdampf kann der Process beliebig lange im Gange erhalten werden. So wie Stickoxyd mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, bildet sich Untersalpetersäure. Diese zerfällt durch Einwirkung von Wasserdampf in Salpetersäure und Stickoxyd. Erstere oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure, und wird zu Untersalpetersäure, die sich abermals in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt. Letzteres nimmt aus der vorhandenen atmosphärischen Luft Sauerstoff auf, wird ebenfalls zu Untersalpetersäure und so geht der Process fort und fort. Aus dieser Darstellung des Processes sieht man, dass es ganz gleichgültig ist, ob man, wie diess im Grossen geschieht, gleich Salpetersäure einleitet, oder wie in dem geschilderten Versuche Stickoxydgas, insofern sich letzteres, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft doch gleich zu Untersalpetersäure oxydirt, die bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt.

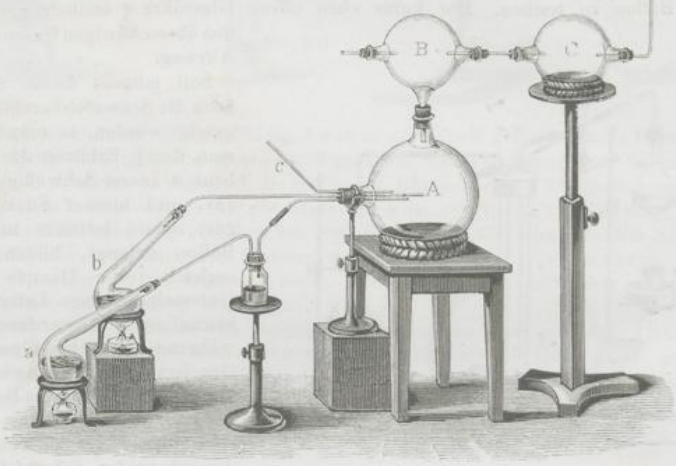
Wenn der Ballon *A* im Anfange vollkommen trocken ist, und man leitet Schwefligsäuregas und Stickoxydgas ein, aber keinen Wasserdampf, oder zu wenig, so bedecken sich die Wände des Ballons mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen Krystallen: Bleikammerkrystalle.

Zur Erläuterung des ganzen, theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den obigen Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt, und daher zur Bildung der Krystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf zuzuleiten. Haben sich die Krystalle gebildet, und man leitet hierauf Wasserdampf zu, oder giesst man durch die Röhre *e* Wasser in den Ballon, so sieht man die Krystalle sich unter Aufbrausen zersetzen.

Man kann auch die Bildung der Bleikammerkrystalle auf directem Wege veranschaulichen, indem man in einer vorher ausgezogenen Röhre, wie sie Fig. 62 versinnlicht, liquide schweflige Säure mit liquider Untersalpetersäure vermischt, und hierauf die Röhre vor der Lampe zuschmilzt. Nach einigen Tagen ist die Röhre mit Krystallen erfüllt, die bei 200° schmelzen, und unzersetzt destillirbar sind.

Eine ebenfalls sehr zweckmässige Modification des Apparates zur Darstellung englischer Schwefelsäure im Kleinen versinnlicht Fig. 68.

Fig. 68.



Der Ballon *A* enthält etwas rauchende Salpetersäure, aus *a* wird schweflige Säure, aus *b* Wasserdampf entwickelt, durch *c* mittelst eines Blasebalgs von Zeit zu Zeit Luft zugeführt. *B* und *C* repräsentiren die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Fig. 69.

Experimente mit Schwefelsäurehydrat.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats können folgende Versuche angestellt werden:

1. Destillation der Schwefelsäure. Man nimmt sie zweckmässig in dem beistehend abgebildeten Apparate, Fig. 69, vor. Man legt die Retorte auf den ringförmigen Eisenrost, so dass die Kohlen um die Retorte zu liegen kommen, der Boden derselben aber

frei bleibt. Die Retorte bedeckt man ferner mit einem Deckel von Eisenblech *A*, welcher auf den Rost gestellt wird, und einen Einschnitt für den Hals der Retorte besitzt, um die Verdichtung der Dämpfe an der Wölbung derselben zu verhindern. Die Flüssigkeit kocht in diesem Falle von der Seitenwand aus, ohne zu stossen, während, bei gewöhnlicher Art zu destilliren, sehr heftiges Stossen stattfindet, wodurch die Retorte leicht zerbrochen werden kann. Einlegen von Platindraht hilft in letzterem Falle etwas, doch nicht sicher. Dagegen geht die Destillation der Schwefelsäure im Sandbade auf leichte und gefahrlose Weise von statten, wenn man die Retorte auf eine etwa zollhohe Lage von Holzasche in die Capelle setzt, und sie dann ringsum sehr hoch herauf mit Sand umschüttet. 2. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 3. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 4. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab, und misst dann das Volumen des Gemisches. 5. Bildung der krystallisirten Hydrate durch Abkühlung der englischen und Nordhäuser Schwefelsäure unter 0^0. 6. Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Schnee und Eis. Man vermischt rasch 4 Thle. Schwefelsäurehydrat mit 1 Thl. gestossenem Eis. Ein in das Gemenge gebrachtes Thermometer steigt bis gegen 100^0 C. — Man vermischt ferner 1 Thl. Säure mit 4 Thln. Eis. Das hineingebrachte Thermometer fällt bis gegen — 20^0 C.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungsstufen des Schwefels mit Wasserstoff. Diese sind: Schwefel und Wasserstoff.

		H		S
HS = Schwefelwasserstoff		1	:	16
HS_2 = Doppelt-Schwefelwasserstoff . .		1	:	32

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

Formel HS. Aeq. 17. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12. Specif. Gewicht 1,1912 (Atmosph. Luft = 1).

Das Wasserstoffsulfid oder der Schwefelwasserstoff ist ein vollkommen farbloses, durchsichtiges, coërcibles Gas von einem höchst unangenehmen, stinkenden, dem fauler Eier ähnlichen Geruch und herbem, widerlichem Geschmack. Es ist nicht athembar, und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeathmet, als Gift, indem es das Blut zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas ist brennbar, und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Um das Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in Eigenschaften.

einem engen hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Lackmuspapier, feucht in das Gas gebracht, wird davon geröthet. Wenn das Schwefelwasserstoffgas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen leichten Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewicht, welche bei einer künstlichen Kälte von — 85° C. krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser.

In Wasser ist das Schwefelwasserstoffgas löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser, die *Aqua hydrothionica*, oder Schwefelwasserstoffwasser, besitzt Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und der Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muss man das Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten und umgekehrten Flaschen aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Wasser austreiben.

Zersetzungen desselben.

Das Wasserstoffsulfid ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird es theilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen es ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion und Abscheidung von Schwefel und Entweichen salpetriger Säure.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50° C., so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen ($M = \text{Metall}$, $M + SH = MS + H$). Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metall-

oxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wasserstoffsulfids zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung: $MO + HS = MS + HO$.

Praktische Anwendung davon.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser unauflöslich sind, so fallen sie alsogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet das Schwefelwasserstoffgas ebensowohl als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung ebensowohl, wie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimonoxyd dadurch orangeroth, Bleioxyd schwarz, Zinkoxyd weiss, arsenige Säure gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge, oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur vorzüglich in gewissen Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt, und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Baden bei Wien, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, und von Bagnères, Barèges, Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist, und nach Versuchen $^1/_{100}$ dieses Gases in der Luft hinreichend ist, um einen Hund zu tödten, so erklärt es sich hieraus, warum Arbeiter, welche Abtrittgruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getödtet zu werden, ausgesetzt sind. Als Gegenmittel nach solchen Vergiftungen wendet man Chlor an, welches man in Form von Chlorkalk benützt, der in groben Stücken in mit Essig getränkte Tücher eingewickelt wird, welche man den Kranken vor Mund und Nase hält.

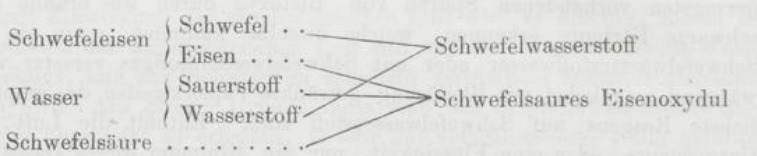
Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselerde leitet; ausserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise

behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff in *statu nascendi* zusammenkommen; so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink wird Schwefelwasserstoff gebildet (s. S. 166). Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Es wird hierbei Wasser zersetzt; der Wasserstoff desselben tritt an den Schwefel und bildet Schwefelwasserstoff; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul, welches sich sogleich mit der Schwefelsäure zu Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul vereinigt. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:

$$FeS + SO_3, HO = (FeO, SO_3) + HS,$$

und durch nachstehendes Schema veranschaulicht:



Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoff beimischt. Man nimmt dann Schwefelantimon, und zersetzt dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entsteht. Auch das Schwefeleisen kann man statt durch Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumverhältnisse. Wenn Zinn in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, so wird dem Gase aller Schwefel entzogen, indem sich Schwefelzinn bildet, und es bleibt ein dem Schwefelwasserstoffgase gleiches Volumen Wasserstoffgas zurück. Es enthält sonach ein Volumen HS ein Volumen H.

Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. einem Volumen,

1 Vol. HS	1,1912
1 „ H ab	0,0692
so bleibt . .	1,1220

1 Vol. Schwefeldampf ist aber 2,200. Theilen wir diese Zahl durch 2, so erhalten wir:

$$\frac{2,2000}{2} = 1,100,$$

eine Zahl, welche mit 1,1220 nahe genug übereinstimmt, um Grund zu haben, anzunehmen, dass 1 Vol. HS besteht aus:

$^1/_2$ Vol.	Schwefeldampf . .	1,1000
1 „	Wasserstoff . . .	0,0692
1 „	Schwefelwasserstoff	1,1692,

oder dass 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf entstehen. In der That stimmt auch die aus obigen Prämissen berechnete procentische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases mit der gefundenen genügend überein.

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure, Wasserstoffsupersulfid.

HS_2. Diese Formel ist hypothetisch.

Gelbe, schwere, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem Geschmack, die Haut weiss färbend, brennbar, und, entzündet mit blauer Schwefelflamme brennend. Schwerer wie Wasser, von 1,769 specif. Gew., und in selbem unlöslich. Zersetzt sich von selbst in Schwefelwasserstoffgas und in sich krystallisirt ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzung wird durch Wärme sowie durch alle jene Agentien, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsuperoxyd, verlangsamt. Da es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel vollkommen rein zu erhalten, ist seine Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt; die vielen Analogien mit dem Wasserstoffsuperoxyd machen es aber wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsuperoxyds analog, oder dass es Wasserstoffsuperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Eigenschaften.

Die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffschwefels in Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgt auch bei Gegenwart von etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren, wo der freiwerdende Schwefelwasserstoff durch den starken Druck liquid wird. Hierauf gründet sich eine Methode der Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Darstellung. Man erhält den Wasserstoffschwefel durch Eingiessen einer Lösung von mehrfach Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in schwach erwärmte verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird und der Wasserstoffschwefel als eine gelbe ölige Schicht zu Boden sinkt. Darstellung.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Schwefelwasserstoffgases

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in dem beistehenden Apparate, Fig. 70, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf.

Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen, und reine, namentlich salpetersäure-freie concentrirte Schwe-

Fig. 70.

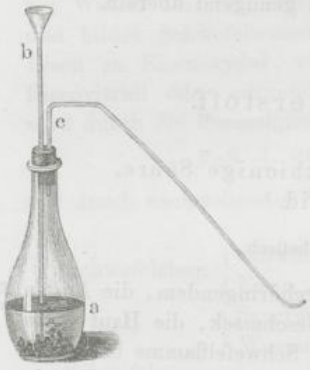
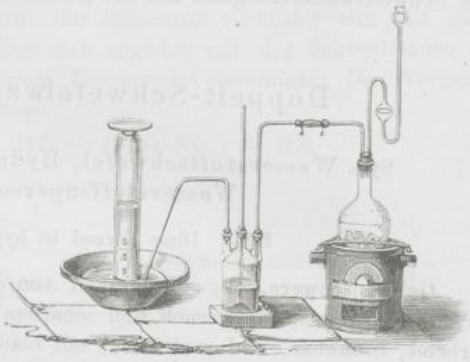


Fig. 71.



aus Schwefeleisen;

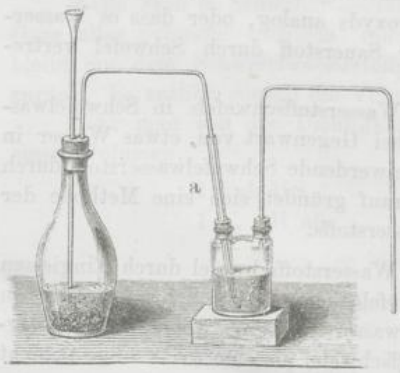
felsäure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwickelung findet ohne Erwärmung statt, und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen.

aus Schwefelantimon.

Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon und Salzsäure benutzt man den Apparat Fig. 71. Das feingepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwickelung sogleich beginnt. Man erwärmt mit ein paar Kohlen, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mitübergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

Fig. 72.



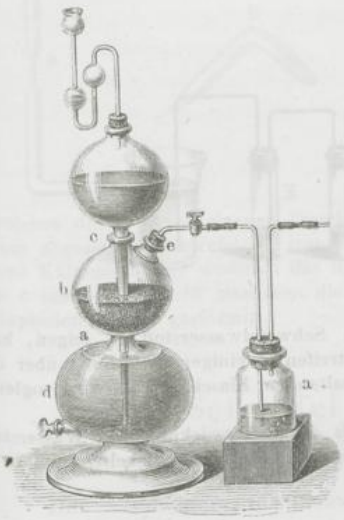
Das Schwefelwasserstoffwasser, die *Aqua hydrothionica* wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirten Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 72, der keiner Erörterung bedarf.

In den Laboratorien wendet man zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs häufig Apparate an, die eine länger andauernde Entwickelung desselben gestatten. Fig. 73 veranschaulicht eine derartige Construction.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen. Der untere Theil begreift zwei durch einen engen Hals bei *a* mit einander in Verbindung stehende Glaskugeln *b* und *d*. Die untere

dient zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure, die obere zur Aufnahme des Schwefeleisens. In den Tubulus *c* passt luftdicht eingeschlossen die herabsteigende Röhre einer dritten oberen Kugel, während der Tubulus bei *e* mit einer Glasröhre verbunden ist, die einen Glashahn trägt. In die Tubulatur der obersten Kugel ist eine Sicherheitsröhre gepasst, die mit verdünnter Schwefelsäure abgeschlossen wird. Beim Gebrauch füllt man zuerst die Kugel *b* durch den Tubulus *c* mit Stücken von Schwefeleisen, und giesst, nachdem *e* wieder geschlossen und der Glashahn zugedreht ist, verdünnte Schwefelsäure durch die Tubulatur der oberen Kugel ein; öffnet man nun den Hahn, so dringt die Säure in das Schwefeleisen ein, man schliesst hierauf wieder den Hahn, wo dann das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas, da es nirgends entweichen kann, die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel zurückdrückt. Durch Oeffnen des Hahns kann man nun jedesmal einen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases austreten lassen. Die Sicherheitsröhre hat den Zweck, das Austreten des Schwefelwasserstoffgases in die Luft zu verhüten.

Fig. 73.



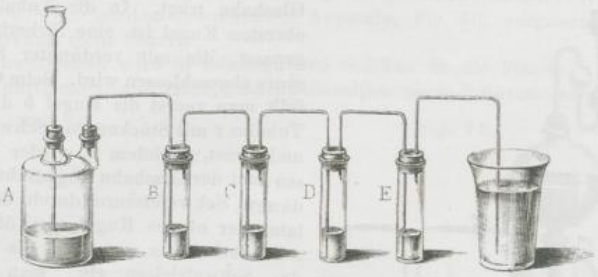
Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experimente mit dem Gase.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase, und nähert demselben einen brennenden Spahn. 3. Es tödtet Thiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man leitet in geschlagenes und von Faserstoff befreites Ochsenblut Schwefelwasserstoffgas, bis Missfarbigkeit desselben eintritt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte etwa 2 Pfund fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure, und setzt sogleich wieder den Kork, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine Explosion unter Lichterscheinung, der Kork wird in die Höhe geworfen, und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen desselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht grösser wie oben angegeben wählt, und den Kork nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden lässt sich durch nachstehendes in Fig. 74 (a. f. S.) abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* auf gewöhnliche Weise Schwefelwasserstoffgas, und leitet dasselbe durch die mit einander durch Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd, *D* eine Lösung von arseniger Säure, und *E* eine neutrale Lösung von Zinkoxyd, etwa Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother,

in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen, und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um

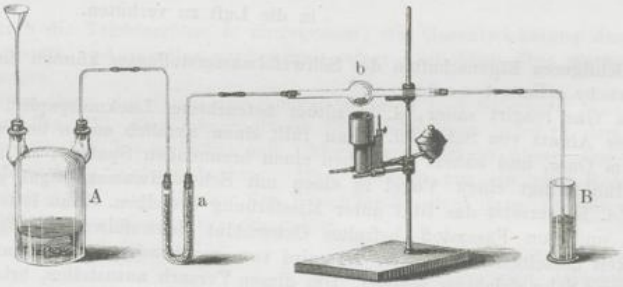
Fig. 74.



die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleilösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 75) aus *A* entwickeltes und in *a*

Fig. 75.



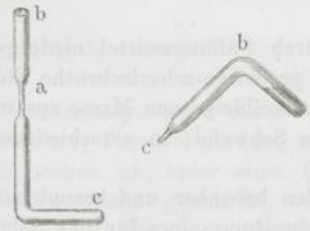
getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelröhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der Bleilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelröhre nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab, und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Darstellung des Wasserstoffschwefels.

Um das Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser; oder nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt, und giesst in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen engerem

Theile sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork, und lässt dasselbe abfliessen.

Fig. 76. Fig. 77.



Darstellung von liquidem Schwefelwasserstoff aus Wasserstoffschwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man es aus dem Trichter *ab* auf den Boden eines starken Glasrohres *bc* fliessen, welches in der in der Fig. 76 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab, und überlässt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengepresst und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Fig. 77) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffsulfid überdestillirt, und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Schwefel und Stickstoff.

Formel NS_3

Schwefel und Stickstoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Stickstoff, deren Zusammensetzung der Formel NS_3 entspricht, ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser erhalten werden kann.

Er bietet kein vorwiegendes Interesse dar.

Selen.

Symb. Se. Aeq. 39,75. Specif. Gewicht 4,28 (Wasser = 1). Spec. Gew. des Dampfes bei 1040° C. 6,37 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von dunkelbrauner Farbe und muschlig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Es ist geruchlos und geschmacklos, Nichtleiter der Elektricität und kann wie der Schwefel alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei 200° C. schmilzt es und bei ungefähr 700° C. verwandelt es sich in ein tiefgelbes Gas.

Das Selen geht nicht plötzlich, wie der Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande in den festen über, sondern es wird erst zähe und fadenziehend; es ist daher sehr schwierig, das Selen durch Schmelzen und Erkaltenlassen krystallinisch zu erhalten. Wenn man aber amorphes Selen längere Zeit von 80 bis auf 200° C. erwärmt, so geht es unter starker

Wärmeentwickelung in krystallinisch-körniges über. Das specifische Gewicht des amorphen Selens ist = 4,28, das des körnig-krystallinischen 4,80, auch besitzt das krystallinische eine dunkelgraue Farbe und einen viel höheren Schmelzpunkt.

Allotropie des Selens.

Aus gewissen seiner Verbindungen durch Fällungsmittel niedergeschlagen, stellt es ein rothes Pulver oder prächtige scharlachrothe Flocken dar, welche getrocknet sich zu einer dunkelbleigrauen Masse zusammenziehen. Das Selen tritt sonach, wie der Schwefel, in verschiedenen allotropischen Modificationen auf.

So wie der Schwefel ist auch das Selen brennbar und brennt entzündet mit einer blauen Flamme unter Verbreitung eines für das Selen ganz charakteristischen Geruchs nach faulem Kohl oder Rettig. Die bei der Verbrennung entstehenden Producte sind Selenoxyd und selenige Säure, von denen ersteres den Geruch zu bedingen scheint.

Die Lösungsverhältnisse des Selens sind ganz ähnlich wie die des Schwefels, mit dem es überhaupt in seinem Verhalten und seinen Verbindungen die grösste Analogie darbietet.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Selen gehört zu den seltensten Körpern in der Natur, und findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei, als Selenblei, ferner in sehr geringer Menge gebunden an Schwefel auf der liparischen Insel Volcano, und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure erklärt.

Das Selen wird durch sehr umständliche Processe aus dem Selenschlamme gewisser Schwefelsäurefabriken, einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatze in den Bleikammern (Gripsholm in Schweden, Luckawitz und Kraslitz in Böhmen), aus Selenblei, und aus dem Flugstaube der Schornsteine gewisser Röstöfen auf Entsilberungswerken im Mansfeldischen gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Der Name ist von σελήνη (Mond) abgeleitet, und zwar weil es das Tellur begleitet, und dieses seinen Namen von *tellus* (Erde) führt.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Selen und Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Selens mit Sauerstoff genauer gekannt, und zwar:

		Se	O
SeO_2 =	Selenige Säure . . .	39,75	16
SeO_3 =	Selensäure	39,75	24

Eine dritte Oxydationsstufe, die niederste, das Selenoxyd, welche von einigen Chemikern angenommen wird, ist noch nicht dargestellt. Ihr schreibt man den üblen Geruch beim Verbrennen des Selens zu.

Selenige Säure.

Formel SeO_2. Aeq. 55,75. Proc. Zusammensetzung: Selen 71,3, Sauerstoff 28,7. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Die selenige Säure stellt weisse, glänzende, vierseitige Nadeln oder eine dichte, durchscheinende, weisse Masse dar, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, unter einer Temperatur, welche der des Siedepunktes der Schwefelsäure gleich ist, verdampft, und dann ein grünlich gefärbtes Gas darstellt von stechend-saurem Geruch. Die selenige Säure schmeckt rein sauer, und wird in ihren Auflösungen durch mehrere reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige Säure, unter Fällung von rothem, pulverförmigem Selen zersetzt. Eigenschaften.

Darstellung. Man erhält die selenige Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei sie in Krystallen sublimirt, oder durch Oxydation des Selens mittels eines Gemenges von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Selen als selenige Säure auflöst und nach dem Verdampfen als weisse Masse zurückbleibt. Darstellung.

Die selenige Säure ist eine wirkliche Säure und bildet mit Basen die selenigsauren Salze.

Selensäure.

Formel SeO_3. Aeq. 63,75. Proc. Zusammensetzung: Selen 62,3, Sauerstoff 37,7. Specif. Gewicht 2,5 bis 2,6.

Die Selensäure stellt eine der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar. Die concentrirte Säure erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser gerade so, wie Schwefelsäure, und zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an. Eigenschaften.

Beim Erhitzen über 285° C. zerfällt die Selensäure in Sauerstoff und selenige Säure, auch durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem sich unter Entwickelung von Chlor selenige Säure bildet, nicht aber durch schweflige Säure. Die wässrige Selensäure löst mehrere Metalle, wie Kupfer und Gold, unter Bildung seleniger Säure auf, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren, und auch ein Selensäure-Alaun ist dargestellt. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsäuren.

Darstellung. Man erhält die Selensäure durch Zersetzung des selensauren Kupferoxyds mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: Darstellung.

$$CuO, SeO_3 + HS = CuS + SeO_3, HO.$$

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Selensäurelösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt.

Selen und Wasserstoff.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Selens mit Wasserstoff bekannt.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.

Formel H Se. Aeq. 40,75. Proc. Zusammensetzung: Selen 97,6, Wasserstoff 2,4. Specif. Gewicht 2,795.

Eigenschaften.

Der Selenwasserstoff besitzt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Sowie dieser ist er ein farbloses, höchst übelriechendes giftiges Gas, von dem Charakter einer Sulfosäure, in Wasser löslich, und an der Luft unter Abscheidung von Selen sehr leicht zersetzbar. Noch bei — 15° C. ist der Selenwasserstoff gasförmig. Mit den meisten Metalloxyden setzt er sich in niederfallende Selenmetalle und Wasser um.

Darstellung.

Darstellung. Der Selenwasserstoff wird analog dem Schwefelwasserstoffe durch Zersetzung von Selenmetallen mittelst verdünnter Säuren erhalten. Besser wird er durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strom von getrocknetem und luftfreiem Wasserstoff dargestellt. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden.

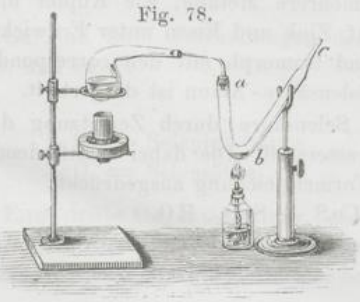
Von sonstigen Verbindungen des Selens erwähnen wir das Stickstoffselen, ein orangegelbes, bei 200° und bei Druck oder Schlag explodirendes Pulver, dessen Zusammensetzung nach der Formel Se_2N noch zweifelhaft ist, ferner das Selenchlorür und Selenacichlorür (s. unten).

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der selenigen Säure.

Die Darstellung der selenigen Säure wird zweckmässig in dem beistehenden Apparate Fig. 78 vorgenommen. Man bringt ein Stück Selen in die gebogene Röhre *abc*, und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher sich etwas chlorsaures Kali befindet. Durch Erhitzen desselben entwickelt man Sauerstoffgas, und erwärmt, sobald die Gasentwicklung im Gange ist, die Stelle *b* der Röhre, wo das Stückchen Selen liegt, mittelst der Lampe. Das Selen entzündet sich alsbald, verbrennt mit blauer Flamme und die selenige Säure verdichtet sich an dem oberen Theil der Röhre in weissen Krystallnadeln.

Fig. 78.



Tellur.

Symb. Te. Aeq. 64,5. Specif. Gewicht 6,183.

Das Tellur ist im Aeusseren den Metallen sehr ähnlich und wird auch in der That von einigen Chemikern den Metallen beigezählt; es schliesst sich jedoch durch sein chemisches Verhalten enge an den Schwefel und das Selen an, mit denen es eine natürliche Gruppe bildet. Eigenschaften.

Das Tellur zeigt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Es ist mehr als sechsmal schwerer wie Wasser, Halbleiter der Elektricität, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In noch höheren Hitzgraden verflüchtigt es sich, kann daher sublimirt werden. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, wenn es selenfrei ist, ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure. In Schwefelsäure ist das Tellur ohne Oxydation, unverändert löslich, und wird daraus durch Wasser wieder in metallischer Form niedergeschlagen, eine Eigenschaft, durch die es sich, bei aller sonstigen Aehnlichkeit mit den Metallen, von diesen wesentlich unterscheidet. Kein eigentliches Metall ist nämlich als solches auflöslich. Das Tellur ist in Schwefelsäure ohne chemische Veränderung auflöslich.

Von Salpetersäure wird das Tellur unter Oxydation aufgelöst.

Vorkommen. Das Tellur gehört zu den seltensten Körpern und findet sich namentlich ausserordentlich selten gediegen, meist mit anderen Metallen, wie Gold, Silber, Blei, Wismuth, zu verschiedenen Mineralien verbunden. Das meiste Tellur wurde aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen, doch hat man es neuerlich auch in Nordamerika, bei Schemnitz in Ungarn und auf Silbergruben im Altai gefunden. Vorkommen.

Darstellung. Das Tellur wird aus den tellurhaltigen Erzen durch sehr umständliche und je nach der Natur der Erze verschiedene Methoden dargestellt. Darstellung.

Geschichtliches. Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt. Seine Eigenschaften wurden erst 1798 von Klaproth näher studirt. Geschichtliches.

Verbindungen des Tellurs.

Die Verbindungen des Tellurs sind denen des Selens vollkommen analog.

Mit Sauerstoff bildet das Tellur zwei saure Oxyde:

TeO_2 = Tellurige Säure,

TeO_3 = Tellursäure.

Die tellurige Säure bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft als ein farbloses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, leicht schmelzbares Sublimat. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Chlorwas- Tellurige Säure.

serstoffsäure wird durch schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefeltellur. Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen zu den tellurigsauren Salzen.

Die Tellursäure bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas einleitet. Sie kann in zwei Modificationen auftreten, in der einen ist sie krystallisirbar, farblos und in Wasser löslich, in der anderen bildet sie ein gelbes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Diese beiden Modificationen der Tellursäure bilden auch zwei Reihen von Salzen.

Tellurwasserstoff.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur unter ähnlichen Bedingungen wie Schwefel und Selen zu dem Tellurwasserstoff, TeH, einem dem Schwefel- und Selenwasserstoff sehr ähnlichen, farblosen, stinkenden, giftigen, in Wasser löslichen Gase, welches Lackmus röthet, mit bläulicher Flamme brennbar ist und sich in der wässrigen Lösung allmählich zersetzt. Man erhält es durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurkalium: ($TeK + HCl = KCl + TeH$).

Mit den Metallen vereinigt sich das Tellur zu Tellurmetallen, deren Charakter dem der Schwefel- und Selenmetalle vielfach analog ist. Die Verbindungen mit Wismuth, Blei, Silber und Gold bilden interessante Mineralien.

Chlor.

Symb. Cl. Aeq. 35,5. Specif. Gewicht 2,44 (Atmosph. Luft = 1). Tropfbarflüssig 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0^0 und 0,76 Mm. B. St. 3,17007 Grm.

Eigenschaften.

Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis nun abgehandelten einfachen Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlich gelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane, auch in sehr kleiner Menge eingeathmet, einen sehr nachtheiligen Einfluss aus, erregt Husten, Entzündung, Erstickungszufälle, in grösserer Menge Blutspeien, und wirkt als ein sehr heftiges Gift. Das Chlor ist ein coërcibles Gas; wird es nämlich bis zu — 40^0 abgekühlt, oder bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 4 Atmosphären ausgesetzt, so wird es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit von 1,38 specif. Gewicht verdichtet, welche mit Wasser nicht mischbar ist, bei höherer Temperatur oder bei Aufhebung des Druckes wieder gasförmig wird und bis nun auch bei einer Kälte von — 110^0 C. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Liquides Chlor.

Das Chlorgas ist viel schwerer, als die bis nun abgehandelten einfachen Gase, es ist nämlich nahezu $2^1/_2$ mal schwerer, wie atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen auf-

gefangen werden, bis auf deren Boden man die Leitungsröhren führt. In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 11° C. nimmt 1 Volumen Wasser nahezu 3 Volumina Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser, *aqua chlorata*, und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur des letzteren ab. Wird das Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter + 8° C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein Hydrat desselben, Chlorhydrat, welches nach der Formel Cl + 10 HO zusammengesetzt zu sein scheint und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt. Wird diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis auf etwa 35° C. erwärmt, so zersetzt sie sich und das gasförmige Chlor wird durch seinen eigenen Druck liquid.

Chlorwasser.

Chlorhydrat.

Sowohl im gasförmigen Zustande, als auch in wässriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor eine höchst merkwürdige Wirkung auf die meisten organischen Substanzen aus, indem es dieselben zersetzt. Das Chlor ist nämlich ausgezeichnet durch eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dieser aber ist ein Bestandtheil aller organischen Substanzen. Kommt nun Chlor mit solchen organischen Substanzen in Berührung, so entzieht es selben Wasserstoff, mit dem es sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und bewirkt dadurch eine Zusammensetzungsänderung dieser Substanzen. Dies ist der Grund der sehr energischen bleichenden Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe ausübt, und wahrscheinlich auch der zerstörenden Wirkungen auf Riech- und Ansteckungsstoffe.

Das Chlor wirkt bleichend, und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es ferner, dass sich Chlorwasser allmählich am Lichte zersetzt. Unter der begünstigenden Einwirkung des Lichtes nämlich verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff wird frei, und zwar als mit sehr starken oxydirenden Wirkungen begabter Sauerstoff. Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung, und es wird dadurch das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors unter Umständen auf einem conbinirten Processe der Wasserstoffentziehung und der Oxydation beruhe.

Die praktischen Regeln, welche sich aus diesen Thatsachen ergeben, sind: dass Chlorwasser, um es unzersetzt zu erhalten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt werden muss, und dass man bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf sich des Chlors zur Oxydation sehr vieler Stoffe, namentlich gewisser Metalle, mit Vortheil bedienen

kann. Auch schweflige Säure wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt:

$$SO_2 + Cl + HO = SO_3 + ClH.$$

Das Chlorgas ist nicht brennbar; taucht man aber gewisse brennende Körper, wie z. B. ein brennendes Wachskerzchen, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennen sie darin fort. Beobachtet man übrigens den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dass dasselbe im Momente des Eintauchens verlischt, allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit rother, stark russender Flamme.

Das Chlor besitzt bei gewöhnlicher Temperatur die stärkste Affinität, und vereinigt sich mit den meisten Elementen direct und bei gewöhnlicher Temperatur, mit vielen unter Feuererscheinung. Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion,

Das Chlor besitzt sehr starke Affinitäten, ja es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Mit Ausnahme des Stickstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs verbindet es sich mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, direct und häufig sogar unter Feuererscheinung.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich bei blosser Berührung im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein zertheilte Metalle, wie unächtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Die Affinität des Chlors zum Wasserstoffe ist so gross, dass es selben auch aus organischen und anorganischen Verbindungen frei macht, um sich mit ihm zu vereinigen, und hierauf beruht die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte, die kräftig oxydirende Wirkung des Chlors und zum Theil wenigstens auch die bleichende und Ansteckungs- und Riechstoffe zerstörende Eigenschaft desselben. Phosphor, Bor, Silicium entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso viele Metalle, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ebenso unächtes Blattgold, eine Legirung von Kupfer und Zink, ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgas unter Funkensprühen ähnlich wie im Sauerstoffgase verbrennen. Es vereinigt sich sonach das Chlor mit vielen Elementen unter Feuererscheinung. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle.

mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

Nomenclatur der Chlorverbindungen.

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoffe ist das Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren; die Verbindungen des Chlors mit den Metallen stellen die Prototype der sogenannten Haloidsalze dar. Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

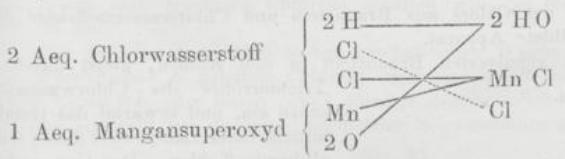
Vorkommen. Das Chlor findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, dagegen in grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit gewissen Metallen, namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz). Vorkommen.

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich entweder der Chlorwasserstoffsäure, oder des Chlornatriums. Darstellung.

Aus Chlorwasserstoff erhält man das Chlor durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd, wobei der durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückte Vorgang stattfindet:

$$2\,HCl + MnO_2 = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

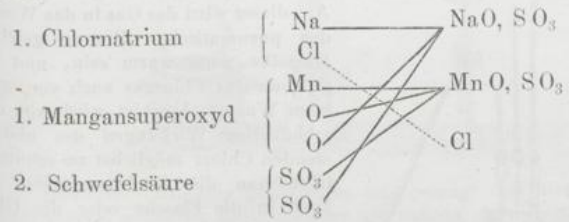
2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure zerlegen sich mit 1 Aeq. Mangansuperoxyd derart, dass 1 Aeq. einer Verbindung des Mangans mit Chlor, Manganchlorür, gebildet wird, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Chlor auftreten. Folgendes Schema verdeutlicht den Vorgang:



Aus Kochsalz erhält man das Chlor durch Behandlung desselben mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls in der Wärme:

$$NaCl + MnO_2 + 2\,SO_3 = NaO,\,SO_3 + MnO,\,SO_3 + Cl.$$

oder:



Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natriumoxyd und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als Gas in Freiheit gesetzt wird.

Soll das Chlor als Gas gewonnen werden, so fängt man es über warmem Wasser auf, da es in kaltem in beträchtlicher Menge löslich ist und von Quecksilber absorbirt wird. Das Chlorwasser erhält man durch Einleiten von Chlorgas in reines destillirtes Wasser von mindestens + 11° C., unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendungen des Chlors. Wegen seiner kräftig bleichenden Wirkungen findet das Chlor eine ausgedehnte Anwendung in dem neueren Bleichverfahren, zum Bleichen gefärbter organischer Gewebe, sowie zur Desinficirung, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen Anwendungen des Chlors.

und Contagien. Das Chlorwasser findet auch arzneiliche Anwendung. Das Chlor dient ferner in vielen Fällen bei chemischen Processen als kräftiges Oxydationsmittel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damaligen herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung, für oxygenirte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, von χλωρος, gelblichgrün abgeleitet, her.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorgases.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 79 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichterröhre die Chlorwasserstoffsäure ein, und erwärmt das Gemisch mittelst einer Lampe oder durch einige glühende Kohlen. Das Gas, welches immer geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure mit sich führt, gelangt in die Waschflasche, in der sich etwas Wasser befindet, und worin diese Säure vollständig zurückgehalten wird. Aus dieser wird das Gas in das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet. Dasselbe muss warm sein, und um sich, da das Chlorgas auch von warmem Wasser absorbirt wird, vor den schädlichen Wirkungen des abdunstenden Chlors möglichst zu schützen, lässt man die Gasleitungsröhre bis hoch in die Flasche oder die Glasglocke hinaufragen, und beschleunigt die Gasentwickelung so sehr wie möglich. Das entwickelte Gas braucht so nicht in Blasen durch das Wasser emporzusteigen, und ist daher der auflösenden Wirkung desselben weniger ausgesetzt. Die Gasleitungsröhre hat dann die in

Fig. 79.

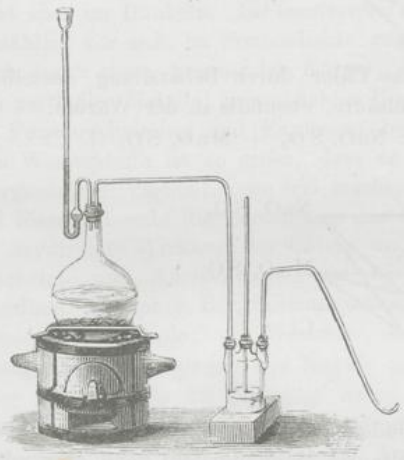


Fig. 80.

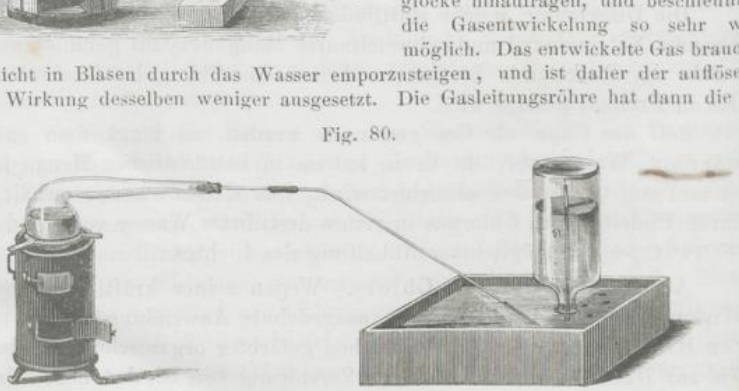


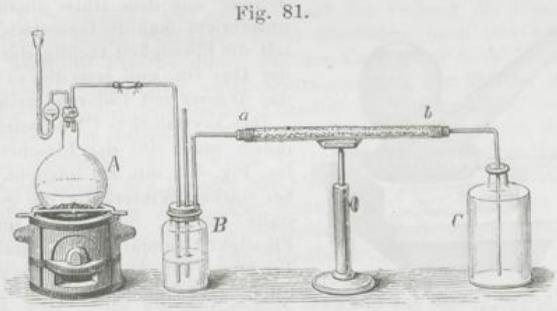
Fig. 80 abgebildete Stellung, und wird an die Retorte erst befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wohl auf diese Weise behandelten Badeschwamm vor Mund und Nase binden. Als Sperrflüssigkeit kann man sich endlich statt des warmen Wassers auch einer gesättigten Kochsalzauflösung bedienen, welche viel weniger Chlor absorbirt, wie reines Wasser.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 79 oder 80. In diesem Falle giebt man in den Kolben ein inniges Gemenge von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. Kochsalz und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die beiden ersten Substanzen fein gepulvert und, wie bereits bemerkt, innig gemengt. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so verschliesst man die damit gefüllten Flaschen sogleich mit gut schliessenden geölten Korken, und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 6, Seite 83, zeigt.

Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 81 an.

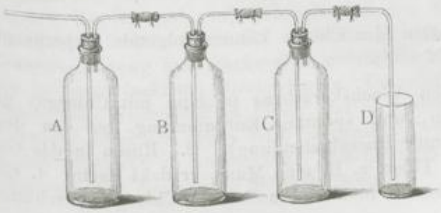
Das auf eine der beiden soeben beschriebenen Weisen entwickelte, und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *ab*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstücken angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Fig. 81.



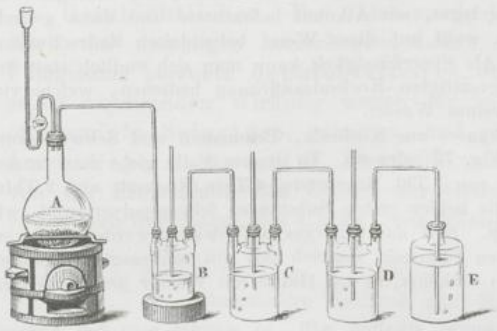
Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt von hier durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre bis nahezu auf den Boden einer vorher sorgfältig ausgetrockneten leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an, und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flaschen, welche natürlich von weissem Glase sein müssen, erkennt man, ob die Flasche mit Chlorgas gefüllt ist. Ist dies der Fall, so zieht man das Gasleitungsrohr langsam aus der Flasche heraus, und verschliesst sie mit einem gut eingeriebenen und geölten Glasstöpsel. Hat man mehrere Flaschen auf diese Weise mit Chlorgas zu füllen, so lässt man sie aus einer in die andere treten, wie dies durch Fig. 82 ohne weitere Beschreibung versinnlicht wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht belästigt zu sein, und dasselbe auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man

Fig. 82.



dasselbe in das Gefäss *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlensaurem Kali und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkommen absorbirt wird, während chlorsaures Kali gebildet wird, ein Salz, welches ein sehr nutzbares Präparat darstellt.

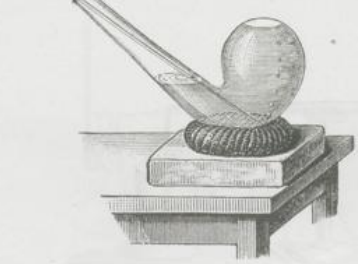
Fig. 83.



Zur Bereitung des Chlorwassers kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 83, die zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser von wenigstens $+ 11^0$ C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen Wulf'scher Apparat.

Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 84, die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufliessen droht, unterbricht man die Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein, und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 84.



Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 83, mit Eis umgiebt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, oder giesst man die ganze Flüssigkeit sammt den Krystallen auf einen Trichter, wo dann die Krystalle auf dem Filter zurückbleiben, presst sie rasch zwischen erkältetem Fliesspapier aus, und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *abc*, Fig. 85, welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus liquides Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *ab* in Eis oder Schnee, und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Theil *ab*, indem man ihn in Wasser von 35^0 C. taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, liquides Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das liquide Chlor zu sieden, destillirt über, und verdichtet sich in *bc*.

Darstellung des liquiden Chlors aus Chlorhydrat.

Fig. 85.

Experimente mit Chlorgas.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden.

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben, und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Russabscheidung). 2. Rosen in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Thier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet,

verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. 5. Mit unächtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man stellt diese Versuche folgendermassen an: man befestigt etwas zusammengewickeltes unächtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine wenigstens 3 bis 4 Pfund fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken, und auf die in Fig. 81 oder 82 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der sodann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkensprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem Sauerstoffexperimente: bei der Verbrennung einer Stahlfeder in Sauerstoffgas. 6. Chlor vermag den Wasserstoff Wasserstoffverbindungen zu entziehen: ein in Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit Chlorgas gebracht, und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine grosse Masse Kohlenstoff als Russ abgeschieden. Bringt man einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure geröthet. Zu diesem schönen Versuche ist zu bemerken, dass er nur dann sicher gelingt, wenn das Terpentinöl nicht ozonhaltig und verharzt ist. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemengt, vereinigen sich im directen Sonnenlichte unter Explosion. Man füllt Flaschen aus weissem Glase (in grünen Flaschen gelingt der Versuch nicht) zu gleichen Raumtheilen mit Chlorgas und Wasserstoffgas in einem dunkeln Zimmer, oder bei Kerzenschein, und umgiebt nach der Füllung die Flasche sogleich mit einem undurchsichtigen Futterale. Steht die Sonne hoch und klar am Himmel und man wirft die Flasche direct aus der Umhüllung hoch in die Luft, so findet die Explosion unmittelbar unter Zertrümmerung der Flasche statt. Wenn ein Garten oder eine sonstige passende Localität zu Gebote steht, so kann man das Experiment auch in folgender Weise anstellen. Man umbindet den Hals der im Futterale stehenden Flasche in einem dunkeln Zimmer mit einer langen Schnur, trägt das Futteral sammt der Flasche von oben mit Werg oder Baumwolle leicht bedeckt an einem sonnigen Tage unter einen Baum, schlingt dann die Schnur über einen Ast des letzteren, der gewissermassen als Rolle dient, entfernt sich mit dem Ende der Schnur, und zieht nun dieselbe an. Hierdurch wird die Flasche aus ihrer Umhüllung herausgehoben, und explodirt sofort, wie sie vom Sonnenlichte getroffen wird. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgendes Experiment anstellen: 8. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemischt, vereinigen sich auch mittelst unächten Blattgoldes unter Explosion. Dieses sehr schöne Experiment führt man in nachstehender Weise aus: Man füllt einen lackirten Eisenblechcylinder von 10 bis 11 Kubikzoll Capacität über einer gesättigten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlor- und zur Hälfte mit Wasserstoffgas, hebt ihn dann an seinem unteren offenen Ende, durch eine Glasplatte bedeckt, aus der pneumatischen Wanne, setzt ihn mit der Oeffnung nach oben auf einen Tisch, und senkt hierauf, die Glasplatte von der Oeffnung wegziehend, einen mit unächtem Blattgold umwickelten unter rechtem Winkel gebogenen Kupferdraht, mit dem absteigenden Schenkel, an dessen Ende sich das Blattgold befindet, rasch bis ungefähr in die Mitte des Cylinders; sofort findet Feuererscheinung und starke aber gefahrlose Explosion statt. Der Versuch gelingt nur in einem lackirten Blechcylinder. Um einen solchen mit gleichen Raumtheilen Chlor- und Wasserstoff zu füllen, ist es zweckmässig, die beiden Gase, natürlich getrennt, in einem genau halb so grossen Cylinder zu sammeln, und aus diesem in den grösseren zu übertragen. Auch durch einen brennenden Körper kann das Gemenge zum Explodiren gebracht werden.

Das Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoff brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Fig. 86 und Fig. 87 versinnlichten Versuche.

Fig. 86.

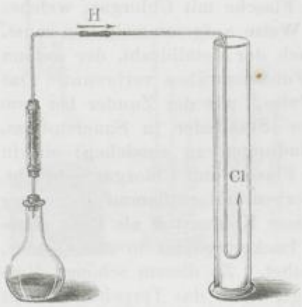


Fig. 87.

Zündet man aus einer Röhre ausströmendes Wasserstoffgas an, und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulich weisser Flamme fort. Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet, und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert. Die Versuche zeigen eigentlich nur, dass die Vereinigung der Gase allein an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors.

Wir wollen die chemischen Verbindungen des Chlors, entgegen der von uns bisher befolgten Ordnung, nicht mit den Verbindungen dieses Elementes mit Sauerstoff, sondern mit der einzigen Verbindung des Chlors mit demjenigen nichtmetallischen Elemente beginnen, zu welchem es bei weitem die stärkste Verwandtschaft zeigt, nämlich mit dem Wasserstoff. Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse und zwar zu gleichen Aequivalenten:

Cl H oder Cl 35,5 Thle., H 1Thl.

Diese Verbindung ist die Chlorwasserstoffsäure, der Prototyp der sogenannten Wasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

Formel H Cl. Aeq. 36,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75. Specif. Gewicht 1,2474 (Atmosph. Luft = 1).

Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas von stechendem Geruch, welches unathembar ist, auf die Respirationsorgane sehr nachtheilig einwirkt und selbst auf der Haut Jucken und Entzündung verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Das Chlorwasserstoffgas gehört zu den coërcibeln Gasen, doch bedarf

es eines Druckes von 30 bis 40 Atmosphären, um dasselbe zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit zu verdichten. Liquider Chlorwasserstoff.

Das Chlorwasserstoffgas ist schwerer wie die atmosphärische Luft, denn sein specifisches Gewicht wurde = 1,2474 gefunden; es ist ferner durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760^{mm} B. St. nicht weniger wie 405,2 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, und die Absorption erfolgt mit so grosser Schnelligkeit, dass in einen mit diesem Gase gefüllten Cylinder, den man mit seiner Mündung unter Wasser bringt, letzteres gerade so wie in einen luftleeren Raum stürzt.

Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser stellt die sogenannte Salzsäure dar, von der weiter unten noch die Rede sein wird. Wässrige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

Die grosse Löslichkeit des Gases in Wasser ist auch der Grund seines Rauchens an der Luft. Indem nämlich das Gas in der Luft auf Wasserdampf trifft, verbindet es sich mit diesem zu sogenanntem Bläschendampf. Der Grund des Rauchens ist daher derselbe, wie bei der rauchenden Schwefel- und Salpetersäure. In vorher getrockneter Luft bildet das Chlorwasserstoffgas keine Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von gewissen Metalloxyden in der Weise zersetzt, dass der Sauerstoff der Metalloxyde mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs Wasser bildet, während das Chlor des letzteren sich mit dem Metall zu einem Chlormetall vereinigt. Das Chlorwasserstoffgas wird durch gewisse Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Chlormetall zersetzt.

Wässrige Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure. (Der Name Salzsäure rührt von ihrer Bereitung aus „Salz“ her). Die Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser führt den Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, *Acidum muriaticum*. Dieselbe stellt im reinen Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche ätzend wirkt. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser zeigt ein specifisches Gewicht von 1,21. Wird dieselbe erwärmt, so entweicht reichlich Chlorwasserstoffgas, wobei der Siedepunkt beständig steigt, bis er 110° C. erreicht hat. Dann bleibt er constant und es destillirt eine Säure über, welche ein specifisches Gewicht von 1,10 zeigt und nun bei Normal-Luftdruck noch 20,2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Die Zusammensetzung der Säure ist aber für jeden anderen Druck eine andere. Bei einem Drucke von 0,6 Meter enthält eine derartige Säure nunmehr 20,7 Proc. Salzsäure. Eine Säure von 1,10 spec. Gew. raucht nicht an der Luft und es ist sonach das Rauchen eine nur der gesättigten Auflösung zukommende Eigenschaft. Die wässrige Salzsäure, eines der in der Chemie am häufigsten angewandten Reagentien, besitzt alle jene Eigenschaften, die man als für die sogenannten Säuren charakteristische ansieht. Sie schmeckt stark sauer, wirkt ätzend und röthet Lackmus energisch, sie neutralisirt ferner die stärksten Basen vollständig. Die Neutralisation aber erfolgt nicht dadurch, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit dem Metalloxyd vereinigt, sondern durch wechselseitige Zersetzung des Metalloxyds, indem sich

Eigenschaften der wässrigen Salzsäure.

Neutralisation der Basen durch Salzsäure. Sie erfolgt durch wechselseitige Zersetzung.

Wasser und ein Chlormetall bildet. Bezeichnen wir mit M ein beliebiges Metall, so ist der Vorgang in einer Formelgleichung ausgedrückt folgender:

$$MO + ClH = MCl + HO.$$

Versuch, den Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren zu lösen.

Bei den sogenannten Sauerstoffsäuren nimmt man dagegen an, dass sich die Säure unzersetzt mit der Base, d. h. dem Metalloxyde, zu einem Salze vereinige. Wir haben weiter oben bereits gesehen, wie man diese fundamentale Differenz in dem inneren Vorgange der Neutralisation der Basen durch Sauerstoff- und Waserstoffsäuren als eine Stütze für die Ansicht benutzt hat, alle Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren in dem Sinne zu betrachten, dass auch bei den sogenannten Sauerstoffsäuren die Neutralisation der Basen in derselben Art vor sich gehe, wie bei den Wasserstoffsäuren, nämlich durch Ersetzung des Wasserstoffs der Säurehydrate durch das Metall und Bildung von Wasser (vergl. S. 125).

Gegen Metalloxyde verhält sich daher die wässrige Salzsäure gerade so, wie das Chlorwasserstoffgas; es wird ein Chlormetall und Wasser gebildet. Dasselbe gilt von dem Verhalten der Säure zu Metallen. Mit den Metallen setzt sich die Chlorwasserstoffsäure in Chlormetall und Wasserstoffgas um. Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung löslich, wenn das gebildete Chlormetall löslich ist.

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Die Salzsäure löst aber nicht bloss Metalle und Metalloxyde auf, sondern sie löst auch viele salzartige Verbindungen als solche auf und ist eines der allgemeinsten Lösungsmittel. Organische Stoffe werden von ihr in ähnlicher Weise geschwärzt, wie von Schwefelsäure, und hiervon, von hineingefallenem Staub, rührt wenigstens zum Theile die gelbe Farbe der käuflichen sogenannten rohen Salzsäure her. Letztere enthält übrigens zuweilen auch Eisen und Selen, welch letzteres sich beim Stehen in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Mit Superoxyden, wie z. B. mit Mangansuperoxyd, entwickelt die Chlorwasserstoffsäure Chlor, wie bei der Darstellung des Chlors (S. 193) umständlich erörtert ist.

Verunreinigungen der käuflichen.

Vorkommen.

Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Vorkommen. Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandtheil der gasförmigen Auswürflinge der Vulkane; flüssige wässrige Chlorwasserstoffsäure kommt in natürlich nur sehr geringer Menge und in sehr verdünntem Zustande im Magensafte der Thiere vor und spielt hier eine sehr wichtige Rolle bei der Verdauung.

Darstellung und Bildungsweise.

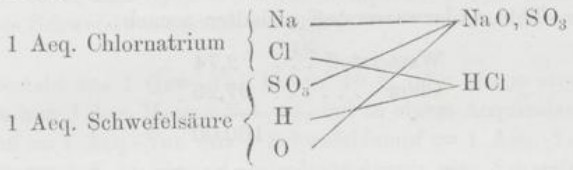
Darstellung. Chlorwasserstoffsäure bildet sich, wie beim Chlor bereits erwähnt wurde, durch directe Vereinigung der beiden Elemente, im Sonnenlichte mit, im zerstreuten Tageslichte ohne Explosion, durch Verbrennung des Wasserstoffs im Chlorgase, durch Zersetzung organischer und anorganischer Wasserstoffverbindungen durch Chlor, wie z. B. des Wassers, des Terpentinöls; die gewöhnliche Methode, um Chlorwasserstoffgas in grösserer Menge darzustellen, besteht darin, dass man Chlornatrium, unser gewöhnliches Kochsalz, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Die Gasentwickelung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, kann aber durch gelindes Erwärmen befördert werden. Das Gas muss, wenn

man es als solches erhalten will, über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung der wässrigen Salzsäure leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser ein. Die wässrige Salzsäure wird übrigens im Grossen fabrikmässig und zwar als Nebenproduct bei der Sodafabrikation etc. gewonnen und in ausserordentlichen Mengen zu sehr geringen Preisen in den Handel gebracht. Auch durch Destillation der rohen käuflichen kann man eine reinere Salzsäure gewinnen.

Der Vorgang bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + ClH.$$

Das Hydratwasser der Schwefelsäure wird sonach zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium, bildet damit Natriumoxyd, dieses vereinigt sich sogleich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd, während der Wasserstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure sich mit dem ebenfalls frei gewordenen Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Die Zersetzung erfolgt sonach nach folgendem Schema:



Volumenverhältnisse.

Wenn man gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mischt und das Gemenge dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so geht die Vereinigung zu Chlorwasserstoffgas ohne Explosion vor sich, und das Volumen des Chlorwasserstoffgases zeigt sich genau so gross, als dasjenige, welches die Gase vor ihrer Vereinigung zeigten. Es findet sonach bei der Vereinigung keine Condensation oder Verdichtung statt. Wenn man ferner Kalium in einem gemessenen Volumen Chlorwasserstoffgas erwärmt, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium, und das Volumen des rückständigen Wasserstoffgases beträgt genau die Hälfte des vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffgases. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff sich ohne Condensation zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigen, oder dass mit anderen Worten das Volumen der Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der Bestandtheile; sonach besteht 1 Vol. Chlorwasserstoff 1,2474

Volumenverhältnisse.

aus:	$^1/_2$ Vol. Chlorgas	1,2200
„	$^1/_2$ „ Wasserstoffgas . .	0,0345
	1 Vol. Chlorwasserstoff .	1,2545

eine Zahl, welche mit der gefundenen 1,2474 nahe genug übereinstimmt. Zu demselben Resultate kommt man, wenn man von dem specifischen Ge-

wichte des Chlorwasserstoffgases $^1/_2$ Vol. oder die halbe Dichtigkeit des Wasserstoffs abzieht:

1 Vol.	Chlorwasserstoff	1,2474
minus $^1/_2$ „	Wasserstoff	0,0345
	bleibt . . .	1,2129

eine Zahl, die mit der halben Dichtigkeit des Chlorgases sehr nahe übereinstimmt.

Versuchen wir, aus diesen Daten die procentische Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure zu berechnen, so haben wir folgende Ansätze:

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind 0,0345 Gew.-Thle. Wasserstoff enthalten, wie viel in 100?

In 1,2474 Gew.-Thln. Chlorwasserstoff sind ferner 1,2129 Gew.-Thle. Chlor enthalten, wie viel in 100?

$$1{,}2474 : 0{,}0345 = 100 : x = 2{,}74$$
$$1{,}2474 : 1{,}2129 = 100 : x = 97{,}26$$

100 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff enthalten sonach:

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

oder mit 2,74 Wasserstoff vereinigen sich 97,26 Chlor, mit 1 Thl. Wasserstoff vereinigen sich daher 35,46, denn

$$2{,}74 : 97{,}26 = 1 : x = 35{,}46.$$

1 ist aber das Aequivalent des Wasserstoffs und der Ausgangspunkt für die Aequivalente überhaupt, 35,46 oder 35,5 ist daher das Aequivalent des Chlors, und die Formel der Chlorwasserstoffsäure ist:

$$HCl.$$

Aequivalentvolumen, — nennen wir die Zahl, welche das Volumen ausdrückt, welche ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt.

Der Ausgangspunkt für die Aequivalentvolumina ist der Wasserstoff, dessen Aequivalent = 2 Vol. ist.

Wie wir weiter oben gesehen haben, sind im Wasser auf 1 Gew.-Thl. Wasserstoff 8 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten, oder, was dasselbe ist, das Wasser besteht aus einem Aequivalente Wasserstoff und einem Aequivalente Sauerstoff. Dem Volumen nach aber verbinden sich, wie wir wissen, 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. 1 Gew.-Thl. Wasserstoff nimmt sonach einen doppelt so grossen Raum ein, wie 8 Gew.-Thle. Sauerstoff, oder, was dasselbe ist, das dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs entsprechende Raumverhältniss wird durch die Zahl 2, jenes des Sauerstoffs durch die Zahl 1 ausgedrückt. Die Zahl, welche das relative Volumen ausdrückt, welches ein Aequivalent oder Mischungsgewicht eines Körpers als Gas einnimmt, heissen wir das Aequivalentvolumen. Das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs ist sonach = 2, jenes des Sauerstoffs = 1. Da nun in der Chlorwasserstoffsäure 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, und 1 Aeq. Wasserstoff = 2 Vol. ist, im Chlorwasserstoffgas sich aber gleiche Volumina Chlor und

Wasserstoff ohne Condensation vereinigen, so verbinden sich im Chlorwasserstoff mit 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlor zu 4 Vol. Chlorwasserstoff. Das dem Aequivalent des Chlors: 35,5 Gew.-Thln., entsprechende Volumen ist daher ebenfalls 2: sein Aequivalentvolumen, und das dem Aequivalent der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Volumen = 4. Ein Aequivalent Chlorwasserstoffgas, 36,5 Gew.-Thle., enthält daher:

1 Aeq. H	= 1	= 2 Vol.	. . .	0,1384
1 „ Cl	= 35,5	= 2 „	. . .	4,8800
1 Aeq. HCl	= 36,5	= 4 Vol.	. . .	5,0184

In ähnlicher Weise und indem man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass, sowie ein Aequivalent stets dasselbe Gewicht repräsentirt, dasselbe stets auch dasselbe Volumen repräsentiren muss, kann man das Aequivalentvolumen in allen Fällen construiren. Beispiele werden dieses klar machen:

1 Volumen Schwefelwasserstoffgas enthält, wie wir S. 181 gesehen haben, 1 Vol. H und $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. condensirt. Die Formel des Schwefelwasserstoffs ist aber:

$$HS$$

d. h. er besteht aus 1 Gew.-Thl. H und 16 S, oder aus je einem Aequivalente. Da nun 1 Aeq. H. = 2 Vol., so sind in einem Aequivalent HS 2 Vol. Wasserstoff = 1 Aeq.-Vol. mit 1 Schwefeldampf = 1 Aeq.-Vol. zu 2 Vol. Schwefelwasserstoff = dem Aequivalentvolumen des Schwefelwasserstoffs condensirt.

Ein Volumen Untersalpetersäure enthält (vergl. S. 133) $^1/_2$ Vol. N und 1 Vol. O zu einem Volumen condensirt. 1 Aeq. O ist nach Obigem gleich 1 Vol. Die Formel der Untersalpetersäure ist aber:

$$NO_4.$$

Da nun 1 Aeq. O = 1 Vol., so sind 4 Aeq. = 4 Vol. und es sind in 1 Aeq. Untersalpetersäure 2 Vol. N mit 4 Vol. O zu 4 Vol., dem Aequivalentvolumen der Untersalpetersäure, condensirt, und das Aequivalentvolumen des Stickstoffs ist = 2.

Ein Volumen Stickoxydgas besteht aus $^1/_2$ Vol. N und $^1/_2$ Vol. O ohne Condensation. Die Formel des Stickoxydgases ist:

$$NO_2.$$

2 Aeq. O sind = 2 Vol. Es vereinigen sich sonach im Stickoxydgase:

1 Aeq. N	= 14	= 2 Vol.	. . .	1,9426
2 „ O	= 16	= 2 „	. . .	2,2112
1 Aeq. NO_2	= 30	= 4 Vol.	. . .	4,1538

Wir haben also:

1 Aeq. H = 2 Vol.
1 „ O = 1 „
1 „ S = 1 „
1 „ N = 2 „
u. s. w.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases dient der Apparat Fig. 88, der ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Um eine regelmässige Gasentwickelung zu bewirken, ist es sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, auch hat man auf diese Weise den Vortheil, dass man das Gas möglichst trocken erhält. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Soll das Gas vollkommen rein sein, so muss man die ersten Parthien, die atmosphärische Luft aus dem Apparate enthalten, von Wasser absorbiren lassen, und erst dann die definitive Aufsammlung vornehmen. Ob das Gas rein ist, erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit eine Proberöhre mit Gas füllt, und sie hierauf umgekehrt in Wasser senkt. So lange das Gas nicht vollständig von Wasser absorbirt wird, sondern noch etwas Luft übrig bleibt, enthält es noch atmosphärische Luft. Wenn man endlich bei dieser oder einer anderen Gasentwickelung, bei der das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss, ein Sicherheitsrohr in dem Entwickelungsgefässe anbringt, durch welches die Säure eingegossen wird, so muss der aufsteigende Theil desselben (s. Fig. 89) viel länger sein als gewöhnlich, da sonst wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne die eingegossene Säure durch den Gasdruck aus dem Sicherheitsrohr wieder hinausgeworfen wird.

Fig. 88.

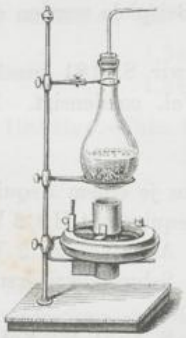


Fig. 89.

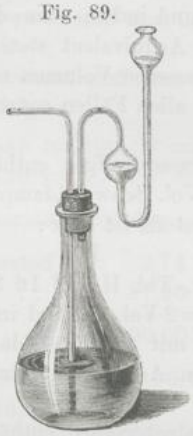
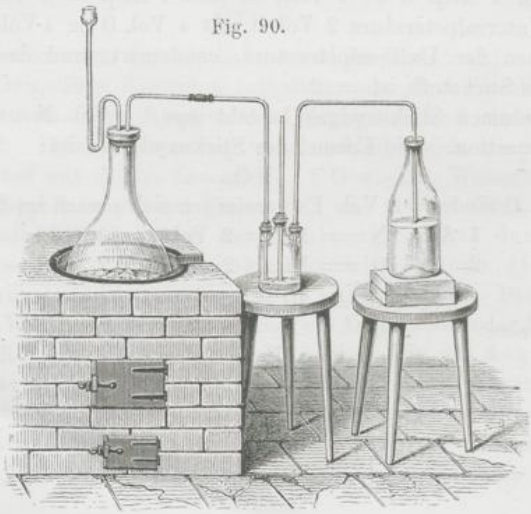


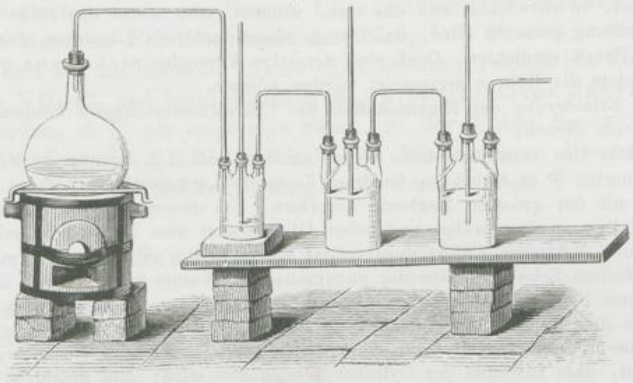
Fig. 90.



Die wässrige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt, und durch Destillation gereinigt. Wollte man sie übrigens im Laboratorium oder in der Vorlesung darstellen, so dient dazu in ersterem zweckmässig der Apparat Fig. 90, und während der Vorlesung zu einem Vorlesungsversuche der Apparat Fig. 91. Darstellung der wässrigen Salzsäure.

Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $1/3$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptionsflasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück.

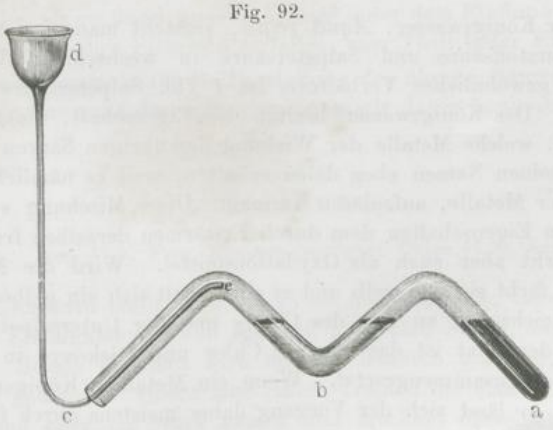
Fig. 91.



Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $2/3$ mit Wasser gefüllten eigentlichen Absorptionsflaschen nur wenig einzutauchen. Letztere werden, da sie sich stark erhitzen, zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Alle Korkverbindungen müssen gut lutirt oder verkittet werden. Um eine möglichst concentrirte Säure zu gewinnen, schlägt man auf je einen Gewichtstheil angewandten Kochsalzes einen Gewichtstheil destillirtes Wasser vor.

Um das Chlorwasserstoffgas liquid zu erhalten, kann man das Fundamentalexperiment H. Davy's, wodurch er die Gase im Allgemeinen zu verdichten suchte, Darstellung des liquiden Chlorwasserstoffs.

Fig. 92.



anstellen: Man biegt sich vor der Lampe ein sehr starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von grosser Stärke im Glase, wie es Fig. 92 zeigt.

Durch das offene Ende bringt man gröblich gepulvertes geschmolzenes Kochsalz, so dass es sich bei *a* ansammelt. Man bringt hierauf das Rohr in horizontale Stellung, wie es die Figur veranschaulicht, und giesst mittelst der gebogenen Trichterröhre *d* so viel concentrirte Schwefelsäure ein, dass sie die halbe Höhe der den Winkel *b* bildenden Schenkel anfüllt. Man zieht hierauf das Trichterrohr mit der Vorsicht wieder heraus, dass der Schenkel *e c* nicht mit Schwefelsäure beschmutzt wird, und schmilzt das Rohr, ohne es aus seiner Stellung zu verrücken, vor der Lampe bei *c* zu. Ist das zugeschmolzene Ende erkaltet, und wird nun die Röhre so geneigt, dass die Schwefelsäure langsam in den Theil *a* zum Kochsalz fliesst, so entwickelt sich das Gas, welches sich, wenn das Ende *c* in eine Kältemischung getaucht wird, daselbst zu einem farblosen Liquidum durch seinen eigenen Druck verdichtet. Doch sind derartige Versuche nicht ganz ohne Gefahr, indem die Röhren zersprengt werden können.

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft; 2. brennende Körper verlöschen darin; 3. es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur; 4. es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgas an, hebt ihn mittelst eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus, und bringt ihn sammt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Hebt man hierauf den Cylinder schnell in dem Wasser in die Höhe, so stürzt das Wasser in selben wie in einen leeren Raum, und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dass zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war, eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuch zu umwickeln.

Die die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläuternden Experimente wurden bereits beim Chlor angegeben.

Königswasser.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

Unter Königswasser, *Aqua regia*, versteht man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in wechselnden Verhältnissen. Ein sehr gewöhnliches Verhältniss ist 1 Thl. Salpetersäure auf 4 Thle. Salzsäure. Das Königswasser besitzt die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, welche Metalle der Wirkung der übrigen Säuren widerstehen, und hat seinen Namen eben daher erhalten, weil es nämlich Gold, „den König“ der Metalle, aufzulösen vermag. Diese Mischung verdankt ihre auflösenden Eigenschaften dem durch Erwärmen derselben frei werdenden Chlor, wirkt aber auch als Oxydationsmittel. Wird die Mischung erwärmt, so färbt sie sich gelb und es entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und der Untersalpetersäure erinnert. In der That ist das Gas aus Chlor und Stickoxyd in wechselnden Verhätnissen zusammengesetzt. Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang daher meistens durch folgende Formelgleichung erklären:

Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

$$NO_5 + 3\,HCl = NO_2 + 3\,HO + 3\,Cl.$$

Das freie Chlor vereinigt sich mit dem Metall zu einer löslichen Chlorverbindung desselben.

Erwärmt man Königswasser und leitet das sich entwickelnde Gas in eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin eine schon bei — 7° C. siedende rothbraune Flüssigkeit, die aus Chlor und Stickoxyd besteht, nach der Formel NO_2, Cl_2 zusammengesetzt ist, und, weil man sie als Untersalpetersäure betrachten kann, in der 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind, den Namen Chloruntersalpetersäure erhalten hat; bei längerem Erhitzen nimmt der Chlorgehalt der sich verdichtenden Flüssigkeit ab, und dieselbe hat zu einer gewissen Periode die Zusammensetzung $NO_2\,Cl$, und kann demnach als chlorsalpetrige Säure angesehen werden, d. h. als salpetrige Säure, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Beide Verbindungen können durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickoxyd dargestellt werden. Vgl. S. 132. Chloruntersalpetersäure wird daraus beim Erwärmen als Gas ausgetrieben.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Alle Oxyde des Chlors sind Säuren. Die genauer gekannten derselben sind folgende: Chlor und Sauerstoff.

		Cl	O
ClO	= Unterchlorige Säure .	35,5 :	8
ClO_3	= Chlorige Säure . . .	35,5 :	24
ClO_4	= Unterchlorsäure . . .	35,5 :	32
ClO_5	= Chlorsäure	35,5 :	40
ClO_7	= Ueberchlorsäure . . .	35,5 :	56

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor insofern eine schwache, als sie durch äussere Anlässe unter dem Einflusse der Wärme etc. sehr leicht in ihre Elemente zerfallen, zum Theil unter Explosion.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Säuren des Chlors ist die Chlorsäure, mit deren Beschreibung wir daher beginnen.

Chlorsäure.

Formel ClO_5. Aeq. 75,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 47,00, Sauerstoff 53,00.

Die Chlorsäure stellt, sowie man sie bisher erhielt, eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit dar von schwach gelblicher Farbe, und ist nahezu geruchlos. Blaues Lackmus wird anfangs dadurch geröthet, dann aber vollständig gebleicht. Giesst man einige Tropfen der concentrirten Säure auf Leinwand oder ein Stück Papier und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so entzünden sich die benetzt gewesenen Stellen und verbrennen unter Funkensprühen. Wird die Chlorsäure für sich erwärmt, so zerfällt Eigenschaften.

sie in Ueberchlorsäure, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in chlorige Säure, welche entweder als gelbes Gas entweicht oder, bei höherer Temperatur namentlich, noch weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt wird. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$2\ ClO_5 = ClO_7 + ClO_3.$$

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:

$$ClO_5 + 5\ HCl = Cl_6 + 5\ HO.$$

Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze. Dieselben für sich erhitzt zerfallen in Chlormetalle und Sauerstoffgas, indem sowohl der Sauerstoff der Säure als auch der der Basis entweicht. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 76).

Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Werden die chlorsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erwärmt, oder zusammengerieben, gestossen und geschlagen, wie z. B. mit Kohle, Schwefel, Phosphor, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker oder anderen organischen Substanzen, so verbrennen sie dieselben unter heftiger Detonation. Chlorsaure Salze, auf glühende Kohlen geworfen, bewirken glänzende Verbrennung derselben, und chlorsaure Salze mit Zucker z. B. gemengt, veranlassen eine glänzende Verbrennung des letzteren, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure auf das Gemenge fallen lässt. Chlorsaures Kali mit Schwefel in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben, bewirkt peitschenknallähnliche Detonationen. Die Chlorsäure und die chlorsauren Salze sind daher sehr explosive Substanzen und stets mit Vorsicht zu handhaben. Vor Allem muss man sich sorgfältig hüten, chlorsaure Salze mit brennbaren oder organischen Substanzen zusammenzureiben oder zu erwärmen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung der freien Chlorsäure ist eine sehr umständliche Operation und beruht zunächst auf der Darstellung eines chlorsauren Salzes. Leitet man nämlich Chlorgas in eine Auflösung von Kaliumoxydhydrat = KO, HO, so verwandeln sich $^5/_6$ des Kaliumoxydes in Chlorkalium, während $^1/_6$ in chlorsaures Kaliumoxyd umgesetzt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:

$$6\ Cl + 6\ KO, HO = 5\ KCl + KO, ClO_5 + 6\ HO.$$

Aus dem erhaltenen chlorsauren Kaliumoxyd wird die Chlorsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden und durch Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt.

Ueberchlorsäure.

Formel ClO_7, HO. Aeq. 91,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 35,33, Wasserstoff 0,99, Sauerstoff 63,68.

Die Ueberchlorsäure ist eine farblose ölige, im Aeusseren der concentrirten Schwefelsäure ähnliche, stark sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,782 specif. Gewicht bei 15,5° C. Bei — 38° C. wird sie noch nicht fest. Ihr Dampf ist durchsichtig und farblos, an feuchter Luft dicke weisse Nebel bildend. Die Ueberchlorsäure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; für sich erhitzt, färbt sie sich dunkler, beginnt bei 75° C. sich zu zersetzen, und stösst bei 92° C. dicke weisse Dämpfe aus, es entwickelt sich ein wie Unterchlorsäure riechendes Gas, und es destillirt eine kleine Menge wie Brom gefärbter explosiver Flüssigkeit über; bei weiterem Erhitzen tritt Explosion ein. Mit Wasser zusammengebracht, verursacht die Säure Zischen und das Gemisch erwärmt sich sehr stark. Auf Kohle, Aether und andere organische Substanzen gebracht, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. Mit Alkohol mischt sie sich ohne Erwärmung, doch tritt auch hier zuweilen Explosion ein. Auf der Haut erzeugt sie sehr bösartige Wunden. Am Lichte färbt sie sich bald dunkler, und zersetzt sich nach einigen Wochen von selbst unter Explosion. Eigenschaften.

Durch Destillation mit dem mehrfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure dagegen wird sie zum Theil in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt, zum Theil aber wird sie in rauchende, gelbliche, am Sonnenlichte sich rasch bleichende, leicht schmelzbare Krystallnadeln verwandelt: krystallisirte Ueberchlorsäure, ClO_7, HO + 2 aq. Diese krystallisirte Säure zerfällt bei 110° C. in Ueberchlorsäurehydrat, welches destillirt, und eine wässrige Säure, welche erst bei 203° C. übergeht. Die krystallisirte Säure löst sich unter starker Erhitzung in Wasser, sie wirkt nicht so energisch auf organische Substanzen ein, wie die reine Säure, entzündet aber, besonders im flüssigen Zustande, Holz und Papier. Krystallisirte Ueberchlorsäure.

Wenn verdünnte Säure destillirt wird, so geht zuerst Wasser über, dann verdünntere Säure, bei 203° C. wird der Siedepunkt constant, und es geht eine Säure über, welche 72,3 Proc. Ueberchlorsäurehydrat enthält.

Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich im Allgemeinen den chlorsauren ähnlich verhalten.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kalis mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, oder in ähnlicher Weise, wie die Chlorsäure, durch Zersetzung des überchlorsauren Kalis durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kali, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kalis, bis das- Darstellung.

selbe bei gleicher Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsaurem Kali verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kali vom Chlorkalium trennt.

Auch durch Kochen von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali kann Ueberchlorsäure dargestellt werden.

Unterchlorige Säure.

Formel ClO. Aeq. 43,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

Eigenschaften.

Die unterchlorige Säure stellt eine dunkelrothe, schon bei + 20° C. siedende Flüssigkeit dar, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas von 2,97 specif. Gewicht verwandelt und dann, um wieder flüssig zu werden, bis unter — 20° C. abgekühlt werden muss.

Sie ist in hohem Grade explosiv.

Das unterchlorigsaure Gas besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass es schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur unter Detonation in 1 Volumen Chlorgas und $^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft es ebenfalls. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff langsam und ohne Explosion. Auch gepulverte Metalle verbrennen darin zuweilen mit Explosion. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich damit in Chlor und Wasser: $ClO + HCl = 2\,Cl + HO$. Organische Körper werden dadurch zerstört.

Wässrige unterchlorige Säure wirkt energisch bleichend, und ist das wirksame Princip der sogenannten Bleichsalze.

Das unterchlorigsaure Gas ist in Wasser in reichlicher Menge löslich. Die wässrige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe, einen penetranten, dem Chlor etwas ähnlichen Geruch, schmeckt und wirkt ätzend, färbt die Haut braun, und erzeugt bei längerer Einwirkung auf letztere Geschwüre. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel, indem sie organische Materien überhaupt und namentlich auch gefärbte zersetzt. Die sogenannten Bleichsalze verdanken ihr die Bleichkraft. Sie ist ferner ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel. In verdünntem Zustande lässt sie sich unzersetzt destilliren, in concentrirterem dagegen wird sie schon im Dunkeln, schneller im Sonnenlichte von selbst in Chlor und Chlorsäure oder chlorige Säure zersetzt. Wässrige unterchlorige Säure und Salzsäure sehr kalt gemischt, geben zur Bildung von festem Chlorhydrat Veranlassung. Die unterchlorigsauren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

Darstellung.

Darstellung. Die liquide unterchlorige Säure erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberoxyd bei niederer Temperatur und Verdichtung des entweichenden unterchlorigsauren Gases durch starke

Abkühlung mittelst einer Kältemischung. Die Einwirkung wird durch nachstehende Formelgleichung veranschaulicht:

$$2\,HgO + 3\,Cl = Hg_2\,Cl + 2\,ClO.$$

Die wässrige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bildet sich wie oben Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst, und durch Filtration von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird. Die unterchlorigsauren Salze werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Chlorige Säure.

Formel ClO_3. Aeq. 59,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Die chlorige Säure ist ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Sie entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch (etwa 14mal stärker wie Chlor) bleichend, ist schwerer wie atmosphärische Luft, indem ihr specifisches Gewicht gleich 2,646 gefunden wurde, und ist in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57° C. erwärmt, zerfällt sie unter Explosion in Chlor- und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird sie rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt sie ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas der chlorigen Säure absorbirt. Wasser von 8° bis 10° C. löst davon mehr wie das 10fache Volumen auf; die wässrige Auflösung schmeckt und wirkt ätzend, besitzt eine grüngelbe Farbe, und wirkt energisch auf viele Metalle ein, die sie zum Theil in Chlorverbindungen, zum Theil in Oxyde verwandelt; fein vertheilten amorphen Phosphor löst sie fast augenblicklich auf. Eigenschaften. Sie ist ebenfalls sehr explosiv.

Das Gas der chlorigen Säure ist bisher noch nicht verdichtet worden. Mit Basen bildet sie die chlorigsauren Salze. Von diesen ist das Bleisalz dadurch merkwürdig, dass es mit Schwefel gemengt, diesen beim Reiben entzündet. Grössere Quantitäten eines Gemenges von chlorigsaurem Bleioxyd und Schwefel oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Darstellung. Man erhält die chlorige Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kali, leichter noch durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kali, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arseniksäure, und die entstandene Darstellung.

salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu chloriger Säure. Die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Chlorsäure wird ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$NO_3 + ClO_5 = NO_5 + ClO_3.$$

Volumenverhältnisse der chlorigen und unterchlorigen Säure.

Volumenverhältnisse.

Aus der Analyse der unterchlorigen Säure ergiebt sich, dass 1 Volumen unterchlorigsaures Gas besteht aus

1 Vol. Chlorgas	2,4400
$^1/_2$ „ Sauerstoffgas . .	0,5528
1 Vol. unterchlorige Säure	2,9928

eine Zahl, die mit der durch den Versuch gefundenen: 2,977, übereinstimmt.

Da aber, wie wir gesehen haben, das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Volumina ist, und die Formel der unterchlorigen Säure ClO, so sind in einem Aequivalent unterchloriger Säure 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol., dem Aequivalentvolumen der unterchlorigen Säure, verdichtet.

Das specifische Gewicht der chlorigen Säure wurde = 2,646 gefunden. Die Formel ist ClO_3. Da nun das Aequivalentvolumen des Chlors = 2 Vol., das des Sauerstoffs = 1 Vol. ist, so wären in der chlorigen Säure

2 Vol. Chlorgas	4,8800
3 „ Sauerstoffgas . .	3,3168
zu 3 Vol. chloriger Säure .	8,1968

verdichtet, und 1 Volumen chlorige Säure würde

$$\frac{8,1968}{3} \; 2,702 \text{ wägen.}$$

Die gefundene Zahl 2,646 entfernt sich davon nicht sehr.

Unterchlorsäure.

Formel ClO_4. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,56, Sauerstoff 47,44.

Eigenschaften.

Gelbrothe, bei + 20° C. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres, dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt bereits bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60° C.) unter Feuererscheinung, wobei 1 Vol. des Gases in 1 Vol. Sauerstoff- und $^1/_2$ Vol. Chlorgas zerfällt. Auch im flüssigen Zustande explodirt die Unterchlorsäure, namentlich bei Gegenwart orga-

Ebenfalls sehr explosiv.

nischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen. Auch von Quecksilber wird es absorbirt. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Die Unterchlorsäure bildet ganz ähnlich der Untersalpetersäure keine eigenthümlichen Salze. Wird sie mit Basen zusammengebracht, so zerfällt sie in ein chlorsaures und ein chlorigsaures Salz. Die Unterchlorsäure könnte daher als eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure betrachtet werden: Bildet keine eigenthümlichen Salze und ist wahrscheinlich eine Verbindung von chloriger Säure mit Chlorsäure.

$$2\,ClO_4 = ClO_3 + ClO_5,$$

sowie die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure betrachtet wird.

Darstellung. Die Unterchlorsäure wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion der gebildeten Unterchlorsäure leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann. Darstellung.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kali mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kali als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaction zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während der gebildete chlorsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryts. Letzteren löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man den gefällten schwefelsauren Baryt ab, und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupsconsistenz. Darstellung der Chlorsäure.

Die Ueberchlorsäure erhält man am Besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kali mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen in der Vorlage nicht mehr erstarren. Bei vorsichtigem Erhitzen der erhaltenen Krystalle von krystallisirter Ueberchlorsäure in einer Retorte tritt bei 110° C. Zersetzung ein, es bleibt eine wässrigere Säure zurück, und farbloses reines Ueberchlorsäurehydrat geht über. Darstellung der Ueberchlorsäure,

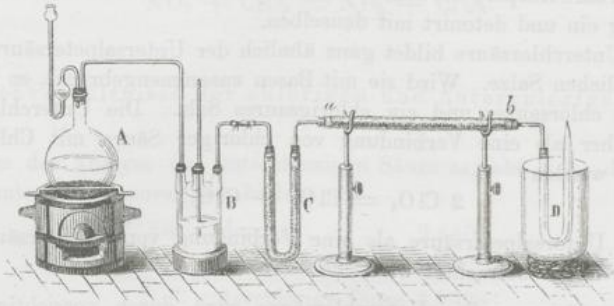
Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am Leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 93 (a. f. S.). der liquiden unterchlorigen Säure.

Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor auf 300° bis 400° C. erhitzt wurde, und lässt, nachdem man an das Rohr *ab* ein U-förmiges in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *ab* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich die liquide unterchlorige Säure an, aber nur, wenn jede Tem-

peraturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da sich sonst die unterchlorige Säure vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäss, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Fig. 93.



Der einfachsten Methode der Darstellung der wässrigen unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan. Eine weitere Erläuterung erscheint unnöthig.

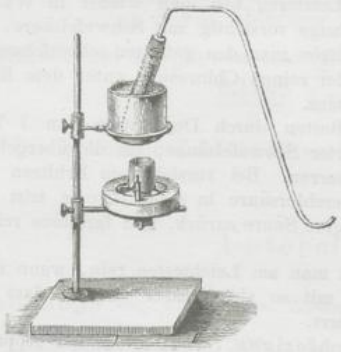
Darstellung der chlorigen Säure.

Die bequemste Methode der Darstellung der chlorigen Säure ist folgende: Ein Gemenge von 2 Thln. chlorsaurem Kali, 3 Thln. reiner Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, 0,6 bis 0,8 Thl. Rohrzucker und 3 bis 4 Thln. Wasser wird im Wasserbade in einem langhalsigen Kolben erhitzt, der bis zur Hälfte seines Halses mit den Entwickelungsmaterialien gefüllt ist. Es ist gut, die Temperatur nicht über 50° C. zu steigern, jedenfalls aber ist es rathsam, die Entwickelungsgefässe mit einem Tuche zu umgeben, um sich vor den Folgen einer etwaigen Explosion zu schützen. Das entwickelte Gas leitet man auf den Boden trockner Flaschen, oder zur Absorption des Gases in Wasser.

Darstellung der Unterchlorsäure.

Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt grosse Vorsicht. Der Apparat Fig. 94 dient zur Darstellung dieser Verbindung. Man bringt geschmolzenes und gröblich zerstossenes chlorsaures Kali in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf, und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird hierauf im Wasserbade langsam mit der Vorsicht erwärmt, dass die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers im Wasserbade reicht, weil sonst das Gas explodiren könnte. Dadurch, dass man die Flasche in eine Kältemischung bringt, verdichtet man das Unterchlorsäuregas. Nach Jacquelain erhält man ganz ohne Gefahr Unterchlorsäuregas, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 80 Grm. chlorsaures Kali bringt, und ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass der Kolben bis zur Hälfte seines Halses gefüllt ist. Man erwärmt bis 70° C., und leitet das Gas, um es zu trocknen, durch Chlorcalciumröhren, und von da entweder in kleine Flaschen oder in Wasser, wobei es aber theilweise zersetzt wird.

Fig. 94.



Es mag hier ein- für allemal bemerkt sein, dass es minder Geübten dringend abzurathen ist, sich mit der Darstellung der Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche explosiver Natur sind, zu befassen, da nur mit der Ausführung chemischer Operationen Vertraute jene Sicherheit und jene Umsicht in der Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung aller Gefahr zu gewährleisten im Stande ist.

Experimente zur Erläuterung der heftigen und detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkung halber ist es auch nicht rathsam, mit diesen Verbindungen viel zu experimentiren, und dürften folgende Experimente zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Gran chlorsaures Kali mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen, es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die aber bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein, und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kali mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss, oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kali mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung; 4. eine solche erfolgt auch, wenn man einige Gran zerriebenes chlorsaures Kali mit etwas Zucker mengt, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt, und nun einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen lässt. 5. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. weissem Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kali (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa 2 Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze, und lässt hierauf aus einer Pipette oder einer Trichterröhre oder einem Stechheber mit enger Ausflussöffnung concentrirte Schwefelsäure zu dem Salze fliessen. Fig. 95.

Fig. 95.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst, und welches in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es die durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kali entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trocknes chlorsaures Kali in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei leicht herausgeschleudert wird.

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.

Formel NCl_3. Aeq. 49,5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4. Specif. Gewicht 1,653 (Wasser = 1).

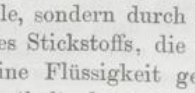
Eigenschaften.

Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei + 70° C. unzersetzt destillirt werden, bis auf etwa + 96° C. aber erwärmt, mit furchtbarem Knall, und selbst gusseiserne Gefässe zerschmetternd, explodirend, indem sie dabei in ihre Bestandtheile zerfällt. Diese gefährlichste aller Verbindungen wird überhaupt durch die verschiedensten und unbedeutendsten Veranlassungen unter heftiger Explosion zersetzt, ja zuweilen sogar von selbst, ohne äussere nachweisbare Veranlassung. Die Körper, die durch blosse Berührung die Explosion des Chlorstickstoffs zur Folge haben, sind vorzugsweise Phosphor und sauerstofffreie Phosphorverbindungen, Selen, Arsen, Kali, Ammoniak, Palmöl, Fischthran, Baumöl, fette Oele, Terpentinöl, Cautschouk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Der explosivste aller Körper.

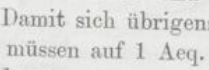
Darstellung.

Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht direct durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung von Chlor auf die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, die wir Ammoniak nennen. Ueberall da, wo Chlor in eine Flüssigkeit geleitet wird, welche Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, kann sich Chlorstickstoff bilden, ein Umstand, der nie ausser Acht gelassen werden darf und namentlich bei der Bereitung des Stickstoffs aus Chlor und Ammoniak wohl ins Auge zu fassen ist (vgl. S. 122). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Aeq. Ammoniak nicht weniger wie 6 Aeq. Chlor einwirken, denn:



$$NH_3 + 6\,Cl = 3\,HCl + NCl_3.$$

Der Chlorstickstoff wird durch Einleiten von Chlorgas in eine bis auf etwa 30° C. erwärmte Lösung von Salmiak (chlorwasserstoffsaures Ammoniak) dargestellt:



$$NH_3,\,ClH + 6\,Cl = 4\,HCl + NCl_3.$$

Chlor und Schwefel.

Chlor und Schwefel.

Chlor und Schwefel verbinden sich mit einander in mehreren Verhältnissen, und zwar auf directem Wege durch unmittelbare Vereinigung. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

	Cl	S
ClS_2 = Schwefelchlorür . .	35,5 :	32

Eine zweite, das Schwefelchlorid, ClS, scheint nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Schwefelchlorür, ClS_2, mit einer chlorreicheren für sich noch nicht isolirten Verbindung ClS zu sein.

Beide sind Flüssigkeiten und entstehen durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel. Die erste bei überschüssig vorhandenem Schwefel, die zweite, wenn Chlor vorherrscht.

Schwefelchlorür.

Formel ClS_2. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 52,6, Schwefel 47,4.

Eigenschaften.

Rothgelbe, an der Luft heftig rauchende und höchst unangenehm erstickend riechende Flüssigkeit von 1,687 specif. Gewicht. Bei 138° C. siedend und sich in ein Gas verwandelnd, dessen Dichtigkeit = 4,668 gefunden wurde. Schmeckt sauer, heiss und bitter, sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich aber damit allmählich; sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Procent aufnimmt.

Findet gegenwärtig eine ausgedehnte Anwendung zum Vulkanisiren des Cautschouks.

Schwefelchlorid.

Formel ClS. Aeq. 51,5. Proc. Zusammensetzung: Chlor 68,91, Schwefel 31,09.

Dunkelrothe, ununterbrochen Chlorgas ausstossende Flüssigkeit von 1,625 specif. Gewicht und starkem, unangenehmem Geruch, bei 64° C. siedend und sich in einen Dampf von 3,549 specif. Gewicht verwandelnd. Das Licht scheint auf diese Verbindung zerlegend einzuwirken.

Man erhält das Schwefelchlorid durch Behandlung von Schwefelchlorür mit Chlorgas. Vergl. das über die Existenz dieser Verbindung weiter oben Gesagte.

Schwefeloxychlorid.

Formel SO_2Cl. Aeq. 67,5. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 23,70, Sauerstoff 23,70, Chlor 52,60.

Farblose bewegliche erstickend riechende Flüssigkeit von 1,65 specif. Gewicht, bei 77° C. siedend und sich in einen Dampf verwandelnd, dessen

Dichtigkeit = 4,668 gefunden wurde. Zerfällt mit Wasser sofort in Schwefelsäure und Salzsäure.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von trocknem schwefligsaurem und Chlorgase, ferner beim Vermischen von Schwefelsäure-Anhydrid mit Phosphorchlorid:

$$2\,SO_3 + PCl_5 = 2\,SO_2Cl + PCl_3O_2.$$

Auch beim Erhitzen von schwefelsaurem Bleioxyd mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung gebildet.

Chlor und Selen.

Chlor und Selen.

Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen, wie mit Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt, das Selenchlorür, $ClSe_2$, und ein Selensuperchlorür, Cl_2Se. Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen. Ausserdem ist ein Selenacichlorür, $SeCl_2$, SO_2, eine Verbindung von Selenchlorür mit seleniger Säure, dargestellt: eine gelblich gefärbte bei 220° C. siedende Flüssigkeit von 2,4 specif. Gewicht, die in Wasser gelöst in Salzsäure und selenige Säure zerfällt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

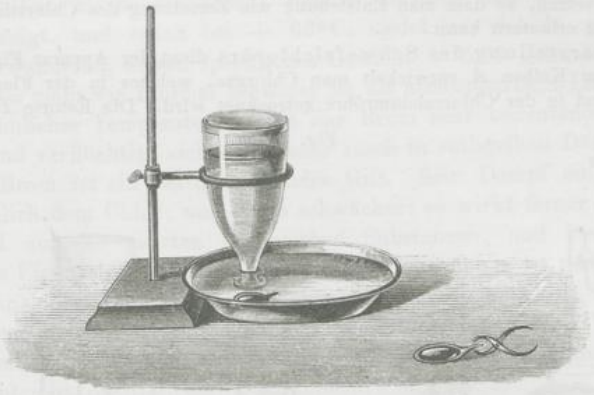
Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie hierauf in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale um, und leitet hierauf in die Glocke einen langsamen Strom von Chlorgas. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelblich, und es bilden sich ölige Tropfen, die zu Boden sinken: Chlorstickstoff. Noch sicherer ist folgende Methode:

Man löst eine Unze reinen, namentlich von brenzlichem Oele freien Salmiaks in wenig siedendem Wasser auf, filtrirt die Lösung und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu 3 Pfund. In diese auf 32° C. erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Zweipfund-Flasche von der in Fig. 96 abgebildeten Form umgekehrt hineingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Stativs steckt; hierauf stellt man unter den Hals der Flasche und in die grössere Schale ein kleines Schälchen von Blei. (Auch für sich abgebildet.) Das Chlorgas wird absorbirt, und es bildet sich Chlorstickstoff, der in grossen Tropfen zu Boden sinkt, und sich im Bleischälchen ansammelt. Hat sich eine kleine Menge davon angesammelt, so nimmt man das Bleischälchen weg, ohne an die Flasche zu stossen. Findet nämlich eine Explosion in dem Bleischälchen statt, so wird letzteres gewöhnlich nur ausgebogen, während Glas etc. zertrümmert würde. Es ist durchaus nöthig, eine Flasche von der abgebildeten Form zu wählen, denn nimmt man eine gewöhnliche mit unter scharfem Winkel einspringenden Halse, so gelangt ein Theil des Chlorstickstoffs gar nicht in das Bleischälchen, sondern bleibt auf der Einbuchtung der Flasche liegen. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 96.

Niemand möge versuchen, Chlorstickstoff darzustellen, der nicht im Besitze eines wohleingerichteten Laboratoriums und derjenigen Apparate ist, durch die man sich vor den Wirkungen einer Explosion schützen kann. Die unabweislichen Vorsichtsmassregeln sind folgende: Man umgebe den Apparat mit einem Draht-

oder Pappschirme, nähere sich demselben nur das Gesicht mit einer Maske, und die Hände mit dicken Handschuhen bedeckt. Man hüte sich die Flasche, um das

Fig. 96.



Herabfallen der Tropfen zu beschleunigen, zu bewegen, denn dies ist eine der häufigsten Veranlassungen der Explosion, und nehme endlich alles Experimentiren damit nur durch Masken wohlgeschützt, und in geeigneten Räumen vor.

Die Eigenschaft des Chlorstickstoffs, sich unter Wasser allmählich zu zersetzen, giebt ein Mittel an die Hand, um sich vor den Wirkungen desselben, wenn sich derselbe bei einer chemischen Operation zufällig gebildet haben sollte, zu schützen. Man verschliesst nämlich in einem solchen Falle das Zimmer, in welchem sich der Apparat befindet, und betritt es erst wieder nach einigen Tagen.

Experimente mit Chlorstickstoff.

Das einfachste und wenigst gefährliche Experiment, um von der Kraft der Explosion des Chlorstickstoffs einen Begriff zu geben, besteht darin, einen Tropfen davon von etwas Löschpapier aufsaugen zu lassen, und dieses dann schnell einer Flamme zu nähern, wobei ein stärkerer Knall wie der eines Büchsenschusses erfolgt.

Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden, und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen oder einem in Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert, und die Tasse tief in das Brett geschlagen.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

Auf ganz gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Weise die Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 97.

Fig. 97.

Die etwa ein Pfund Wasser haltende Glasschale A füllt man mit einer bei 28° C. gesättigten Salmiaklösung, und stellt den unten mit Blase verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glascylinder B hinein. Man giesst dann auf die Salmiaksolution im Glascylinder eine etwa liniendicke Schicht von Terpentinöl, und senkt den in einen Platinblechstreifen a von etwa $1/2$ bis 1 Zoll Länge endigenden positiven Pol a einer aus etwa sechs Elementen bestehenden kräftigen Batterie in die Salmiaklösung im Cylinder B, während der ebenso beschaffene negative Pol b, 1 bis 2 Zoll unterhalb der Thierblase, und in schräger Lage in die Glasschale eingebracht wird. Sowie die Kette ge-

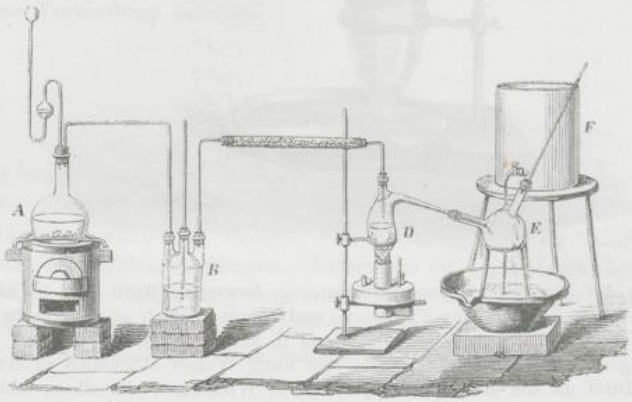
schlossen ist, entwickeln sich am Pole *a* kleine gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung emporsteigen und sich sogleich, wie sie mit den Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann.

Darstellung des Chlorschwefels.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 98.

In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre getrocknet wird. Die Retorte *D*, in wel-

Fig. 98.



cher sich gereinigte Schwefelblumen befinden, ist mit der durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage *E* verbunden. Das langsam entwickelte Chlorgas wird fast bis auf die Oberfläche des durch eine untergestellte Lampe erhitzten Schwefels geleitet, wobei sich allmählich Schwefelchlorür bildet, welches in die Vorlage überdestillirt. Man setzt die Operation fort, bis beinahe aller Schwefel verschwunden ist. Der durch aufgelösten Schwefel verunreinigte in der Vorlage angesammelte Chlorschwefel wird durch eine Destillation für sich gereinigt.

Derselbe Apparat kann zur Darstellung des Schwefelchlorids Anwendung finden, in welchem Falle das Schwefelchlorür in der Retorte *D* nicht erwärmt wird, während das Chlorgas durchstreicht; auch ist der Apparat an einem gegen starkes Licht geschützten Orte aufzustellen. Aus dem mit Chlorgas gesättigten Chlorür wird das Chlorid durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, während fort und fort Chlor durch den Apparat geleitet und die Vorlage durch Eis abgekühlt wird.

Brom.

Symbol Br. Aeq. 80. Specif. Gewicht bei 0° 3,1872, des Dampfes 5,39 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Brom ist eine tief rothbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigenthümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. — Das Brom kann alle drei Aggregat-

zustände annehmen; bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei — 7,3° C. fest, zu einer dunkel bleigrauen, metallglänzenden, blättrig-krystallinischen Masse erstarrend, welche ein dem Jod sehr ähnliches Ansehen zeigt, und schon bei + 63° C. siedet es, sich in gelbrothen Dampf verwandelnd, dessen specifisches Gewicht = 5,39 gefunden wurde, welcher also mehr wie fünfmal schwerer ist als atmosphärische Luft. Auch bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Brom sehr bedeutende Dampftension, und verflüchtigt sich daher sehr rasch in rothgelben Dämpfen.

Das Brom ist ein heftig wirkendes Gift. Sein Dampf eingeathmet, wirkt ähnlich dem Chlor, nur etwas schwächer; es wirkt ferner energisch zersetzend auf die meisten organischen Substanzen, und besitzt auch bleichende Eigenschaften. Der Grund dieser Wirkungen ist derselbe, wie der der analogen Wirkungen des Chlors, mit dem das Brom in seinem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit darbietet, die grosse Verwandtschaft nämlich des Broms zum Wasserstoff, den es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend. Das Brom ist ein heftiges Gift und wirkt bleichend.

Das Brom ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung ist gelbroth und wird im Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter + 4° C. in Berührung, bildet es wie das Chlor ein rothes krystallinisches Hydrat, welches erst bei 15° bis 20° C. zersetzt wird, und sonach beständiger ist als das Chlorhydrat. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit festgestellt, doch wahrscheinlich ist es $Br + 10 HO$.

Gegen Metalloide und Metalle verhält sich das Brom genau wie das Chlor, nur ist zu erwähnen, dass die Affinitäten des Broms im Allgemeinen schwächer sind, wie die des Chlors, so dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird. Gegen Metalloide und Metalle verhält es sich analog dem Chlor, besitzt aber schwächere Affinität.

Mit Stärkemehl bildet es eine orangerothe Verbindung, die zur Erkennung des Broms in einzelnen Fällen benutzt wird. Von Alkohol und Aether wird das Brom leichter aufgelöst als von Wasser.

Vorkommen. Das Brom gehört zu den selteneren Elementen unserer Erdoberfläche. Frei findet es sich in der Natur gar nicht; an gewisse Metalle gebunden aber, und meist Chlor und auch wohl Jod begleitend, im Meerwasser, in allen Soolquellen, in gewissen Mineralquellen, namentlich in nicht unerheblicher Menge in der Adelheidsquelle in Oberbayern, in der Kreuznacher Salzsoole, in der grössten Menge übrigens wohl im Wasser des Todten Meeres; Brom ist ferner gefunden im englischen Steinsalze, in einem mexicanischen Silbererze, in den meisten Seepflanzen und Seethieren, in den Steinkohlen, ja in Spuren soll es im Trinkwasser und im normalen Menschenharn vorkommen, welche letztere Angaben jedoch noch weiterer Bestätigung bedürften. Vorkommen.

Darstellung. Man kann das Brom in ganz analoger Weise gewinnen, wie das Chlor, nämlich durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Der Vorgang ist hierbei genau derselbe, wie der bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuper- Darstellung.

oxyd, Chlornatrium und Schwefelsäure. — Im Grossen wird das Brom direct aus den Mutterlaugen gewisser Salinen, so namentlich der Kreuznacher — der Flüssigkeit nämlich, welche nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes zurückbleibt — durch Erwärmen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure, und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen, gewonnen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Wasser des Mittelländischen Meeres entdeckt, und ihm wegen seines üblen Geruches der Name Brom, von dem griechischen βρῶμος, Gestank, gegeben.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms.

Dieselben sind im Ganzen weniger gekannt, als die Chlorverbindungen. So weit man sie kennt, besitzen sie denselben Typus der Zusammensetzung wie letztere, und auch in ihren Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit, dass sie äusserlich oft gar nicht von einander zu unterscheiden sind. Auch sind die Verbindungen des Chlors und Broms isomorph.

Brom und Wasserstoff.

Brom und Wasserstoff.

Brom verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse zu Bromwasserstoff, einer der Chlorwasserstoffsäure höchst ähnlichen Wasserstoffsäure.

Bromwasserstoff.

Syn. Bromwasserstoffsäure.

Formel HBr. Aeq. 81. Proc. Zusammensetzung: Brom 98,74; Wasserstoff 1,26. Specif. Gewicht 2,731 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften, analog denen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind die der Chlorwasserstoffsäure. So wie letztere, ist der Bromwasserstoff ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier röthendes, an der Luft dicke weisse Nebel verbreitendes Gas, welches bei einer Temperatur von — 73° C. liquid wird, und bei noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrt. In Wasser ist das Bromwasserstoffgas in reichlicher Menge löslich; die wässrige Lösung ist in allen ihren Eigenschaften ähnlich der wässrigen Salzsäure, raucht an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer. Eine bei 126° C. kochende Säure zeigt ein specifisches Gewicht von 1,486, und enthält ungefähr 47 Proc. Bromwasserstoff, doch ist ihr Gehalt von dem Betrage des Druckes abhängig.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt sie sich genau so um, wie die Chlorwasserstoffsäure, so dass Alles hierüber dort Gesagte auch für die Bromwasserstoffsäure Geltung hat. Chlor scheidet aus der Bromwasserstoffsäure das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht.

Darstellung. Man kann reine Bromwasserstoffsäure nicht in ähnlicher Weise wie die Chlorwasserstoffsäure durch Erwärmen eines Gemenges von Bromnatrium und concentrirter Schwefelsäure erhalten, weil letztere auf die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzend einwirkt, indem sich Wasser, Brom und schweflige Säure bilden. Reines Bromwasserstoffgas erhält man am einfachsten durch Behandlung von Phosphorbromür, PBr_3, mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entsteht, nach folgender Formelgleichung: Darstellung.

$$PBr_3 + 3HO = PO_3 + 3HBr.$$

Die wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in in Wasser vertheiltes Brom:

$$HS + Br = BrH + S,$$

wobei also der Schwefel ausgeschieden wird und sich der Bromwasserstoff im vorhandenen Wasser auflöst.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium, und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Hälfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation: Volumenverhältnisse.

$^1/_2$ Vol. Wasserstoff . . .	0,0345
$^1/_2$ „ Bromdampf . . .	2,6950
1 Vol. Bromwasserstoff . .	2,7295,

was mit der gefundenen Dichtigkeit des Bromwasserstoffs, 2,731, sehr genau stimmt.

Da in der Bromwasserstoffsäure ein Aequivalent Wasserstoff mit einem Aequivalent Brom verbunden, und das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs = 2 ist, so enthält ein Aequivalent Bromwasserstoff:

1 Aeq. H	= 1	= 2 Vol.	. .	0,1384
1 „ Br	= 80	= 2 „	. .	10,7800
1 Aeq. HBr	= 79,3	= 4 Vol.	. .	10,9184

2 Volumina Wasserstoff und 2 Volumina Brom (= 1 Aequivalent) zu 4 Vol. dem Aequivalentvolumen des Bromwasserstoffs ohne Condensation vereinigt, und es ist daher das Aequivalentvolumen des Broms = 2 Volumina.

Brom und Sauerstoff.

Brom und Sauerstoff.

Obgleich es möglich ist, dass sich das Brom in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden könne, so ist doch nur ein einziges Oxyd desselben bekannt, eine der Chlorsäure proportional zusammengesetzte Säure, die

Bromsäure.

Formel BrO_5. Aeq. 120. Proc. Zusammensetzung: Brom 66,17; Sauerstoff 33,83.

Eigenschaften.

Farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, Lackmus anfänglich röthend, dann bleichend. Schon bei 100° C. in Brom und Sauerstoff zerfallend. So wie die Chlorsäure kräftiges Oxydationsmittel, und mit letzterer überhaupt in den meisten Eigenschaften übereinstimmend.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Bromsäure aus dem bromsauren Kali genau so, wie man die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali gewinnt. Das bromsaure Kali bereitet man durch tropfenweises Eingiessen von Brom in eine concentrirte Kalilösung, so lange sich dasselbe noch auflöst. Man lässt die Auflösung einige Zeit sieden, worauf sich beim Erkalten das bromsaure Kali in kleinen Krystallen absetzt. Auch durch Einwirkung von Brom auf bromsaures Silberoxyd kann die Bromsäure mit Vortheil dargestellt werden ($5\,AgO,\ BrO_5 + 6\,Br = 5\,AgBr + 6\,BrO_5$).

Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

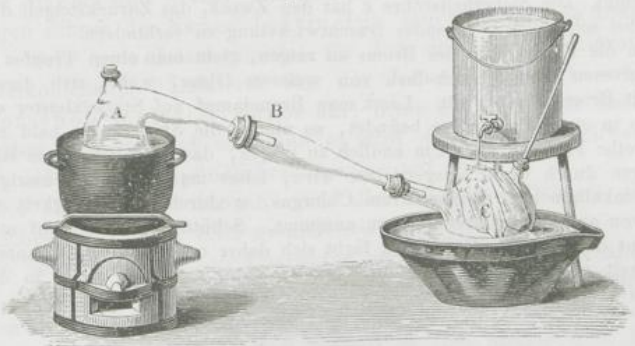
Die Verbindungen des Broms mit Stickstoff, Schwefel und Selen verhalten sich, so weit sie gekannt sind, analog den entsprechenden Chlorverbindungen; namentlich ist der Bromstickstoff, NBr_3, welchen man durch Behandlung von Chlorstickstoff mit Bromkalium erhält, ebenso explosiv, wie der Chlorstickstoff. Bromschwefel und Bromselen sind rothbraune, rauchende Flüssigkeiten, — das Chlorbrom, welches man durch Einleiten von Chlorgas in Brom erhält, stellt eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit dar, welche in Wasser löslich ist, stark bleichend wirkt, und auch ein krystallinisches Hydrat gibt. Durch die Einwirkung von Brom auf Stickoxydgas erhält man Verbindungen, welche den aus Chlor und Stickoxydgas erhaltenen proportional zusammengesetzt sind: bromsalpetrige, Bromuntersalpetersäure, und die Verbindung Bromsalpetersäure, NO_2Br_3.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Broms im Kleinen dient der in Fig. 99 abgebildete Apparat. Darstellung des Broms im Kleinen.

Die Retorte *A* enthält das Gemenge von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist. Der Re-

Fig. 99.

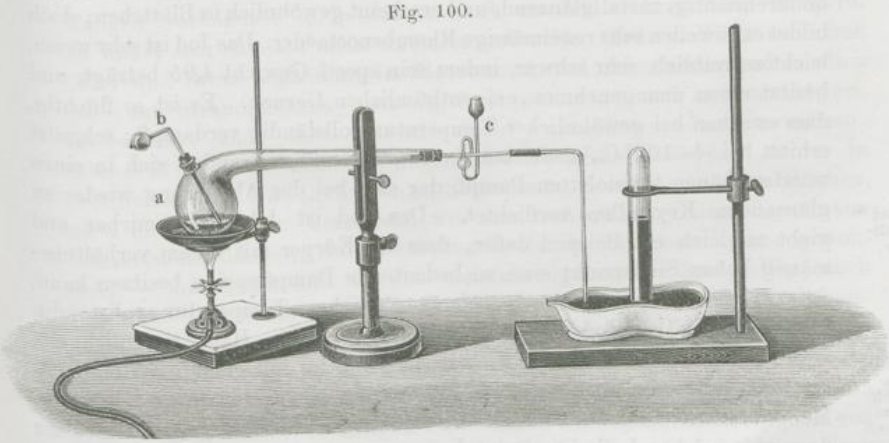


tortenhals geht durch einen Kork in den Vorstoss *B*, und dieser ist an die durch einen Strahl kalten Wassers abgekühlte Vorlage *C* angefügt. Die Retorte wird im Wasserbade erwärmt, und das Brom sammelt sich in *C* verdichtet an. Die Korkverbindungen werden übrigens bei dieser Operation sehr stark angegriffen.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 100 Anwendung finden. Darstellung von Bromwasserstoffgas.

In die Retorte *a* bringt man amorphen Phosphor mit nur so viel Wasser, dass er durch seine ganze Masse befeuchtet erscheint, und fügt eine unter rechtem

Fig. 100.



Winkel gebogene, an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre *b* in den Tubulus der Retorte luftdicht und in der Weise an, wie es der Holzschnitt ver-

sinnlicht. In der Kugel der Röhre befindet sich eine gewisse Quantität Brom, welches bei der gezeichneten Stellung der Röhre nicht in die Retorte gelangen kann. Dreht man aber diese Röhre derart um ihre Axe, dass das Brom in die Glasröhre selbst gelangt, so fliesst es auf den Phosphor, und es entwickelt sich, wenn die Mischung erwärmt wird, sofort Bromwasserstoffgas, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Wird die Entwickelung schwächer, so lässt man wieder etwas Brom zum Phosphor fliessen, u. s. f. Dem Uebelstande, dass etwas unzersetztes Brom mit dem Bromwasserstoffgase übergerissen wird, beugt man dadurch leicht vor, dass man in den Retortenhals feuchten, amorphen Phosphor bringt. Die Sicherheitsröhre *c* hat den Zweck, das Zurücksteigen des Quecksilbers bei schwächer werdender Gasentwickelung zu verhindern.

Experimente.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen davon in einen grossen leeren Glaskolben von weissem Glase, wobei sich derselbe sehr bald mit Bromdampf erfüllt. Lässt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke sehr bald eine schön orangerothe Färbung an. Um endlich zu zeigen, dass das Brom aus seinen Verbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässrige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freien Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Aether, so nimmt derselbe das Brom auf, färbt sich daher orange, und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann auch das Brom in den Brommetallen nachgewiesen werden.

Jod.

Symbol J. Aeq. 127. Specif. Gewicht 4,95 (Wasser = 1), das des Dampfes 8,65 bis 684° C. (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend, und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es zuweilen sehr regelmässige Rhombenoctaëder. Das Jod ist sehr weich, leicht zerreiblich, sehr schwer, indem sein specif. Gewicht 4,95 beträgt, und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; schmilzt erhitzt bei + 107° C., siedet bei + 180° C., und verwandelt sich in einen wunderschönen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden Krystallen verdichtet. Das Jod ist daher sublimirbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, dass ein Körper mit einem verhältnissmässig hohen Siedepunkt eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dass er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Das Jod schmeckt scharf, färbt die Haut bräunlichgelb, wirkt giftig und ist ein sehr wichtiges Heilmittel mit einer ganz besonderen Beziehung zum Drüsensystem. In Wasser ist das Jod in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $^1/_{7000}$. Die wässrige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, löst viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf. Eine Auflösung, welche in einer Unze Wasser 30 Gran Jodkalium und 20 Gran

Das Jod ist sublimirbar,

sehr giftig und namentlich auf das Drüsensystem wirkend.

Jod enthält, ist bei den Aerzten unter dem Namen Lugol's Jodauflösung bekannt. Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammoniak, löst Jod reichlicher auf, als reines Wasser. Die rein wässrige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich ähnlich dem Chlorwasser unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur giebt Jod mit Wasser kein Hydrat. Jodlösung.

In Alkohol und Aether löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinctur, und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Letzterer löst das Jod mit höchst intensiver, wunderschön violetter Farbe auf; diese Färbung tritt auch bei der geringsten Spur deutlich ein, und es wird dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod. Jodtinctur. Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll violetter Farbe,

Der Joddampf ist der schwerste aller bekannten Dämpfe, indem sein specifisches Gewicht = 8,65 gefunden wurde.

In seinem chemischen Charakter verhält sich das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direct mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom. Doch sind seine Affinitäten im Allgemeinen schwächer, als die der letztgenannten Elemente, und es wird daher aus seinen Verbindungen durch Chlor und Brom abgeschieden. Stärkemehl wird dadurch intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine grosse Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung. ist in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom analog, aber von schwächeren Affinitäten, und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Vorkommen. Obgleich das Jod auf der Erde nur in geringen Mengen vorkommt, so gehört es doch zu den verbreitetsten Körpern. Es findet sich nämlich meist an Basen gebunden, theils vielleicht auch frei, Chlor und Brom begleitend, im Meerwasser, und daher stammend in allen See- und Strandpflanzen, namentlich Fucusarten und anderen Algen, insbesondere auch dem irländischen Perl-Moos oder Carragheen: *Chondrus crispus*, und im Wurmmoose: *Helmintochorton*; ferner in Seethieren; dem Badeschwamm, Seekrebsen, Seesternen, vielen Fischen, auch in dem Thrane derselben, wie dem Leberthran: dem Thrane von mehreren Gadusarten, durch Auspressen der Leber dieser Thiere gewonnen, — Jod findet sich in den meisten sogenannten Soolquellen, auch hier Chlor und Brom begleitend und an Basen gebunden, in sehr bemerkenswerther Menge, namentlich in der Adelheidsquelle in Oberbaiern und dem Mineralwasser von Hall in Oesterreich. Jod wurde ferner nachgewiesen in mehreren Mineralien, so namentlich in einem Silbererze von Albarodon in Mexico, in einigen schlesischen Zinkerzen, im Phosphorit von Amberg in der Oberpfalz, ja sogar im Torf und in Steinkohlen. Nach neueren Untersuchungen schien es fast, als ob Spuren von Jod überall vorkämen, denn man wollte es im Regenwasser, im Brunnenwasser, in vie- Vorkommen.

len Süsswasser- und Landpflanzen, in Flüssen, im Thierkörper, namentlich in der Milch und im Harn (ohne vorgängigen ärztlichen Gebrauch desselben), ja sogar in der atmosphärischen Luft gefunden haben; doch haben sich diese Angaben zum grossen Theile auf Irrthum zurückführen lassen. Das Jod wird bei ärztlichem Gebrauche sehr rasch ins Blut aufgenommen, und lässt sich daher sehr bald in allen Secreten und Excreten, namentlich im Harn, mit Leichtigkeit nachweisen.

Anwendung.

Anwendung. Das Jod ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, namentlich gegen Kropf und Drüsenanschwellungen überhaupt, und spielt auch durch gewisse seiner Verbindungen in der Photographie eine sehr wichtige Rolle.

Darstellung.

Darstellung. Das Jod wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar aus dem beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibenden Aschenrückstande, der in Schottland Kelp und in der Normandie Varek genannt wird, und früher aus diesen Ländern für die Sodagewinnung in den Handel gebracht wurde. Diese Asche enthält reichliche Mengen von Jodmetallen, namentlich Jodkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium, und es wird daraus das Jod, ähnlich wie das Brom, durch Behandlung mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure frei gemacht und in einem Systeme passend construirter Vorlagen verdichtet. Die grösste Menge des in den Handel kommenden Jods wird in Glasgow bereitet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Jod wurde von Courtois in Paris 1811 in der Mutterlauge des Varek entdeckt, von Gay-Lussac aber als ein eigenthümliches Element erkannt. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes, von dem Griechischen ἰώδης, veilchenblau.

Verbindungen des Jods.

Verbindungen des Jods.

In seinen Verbindungen folgt das Jod genau dem Typus des Chlors und Broms. Die grösste Verwandtschaft zeigt es zum Wasserstoff und zu den Metallen.

Jod und Wasserstoff

Jod und Wasserstoff.

verbinden sich in einem einzigen Verhältnisse, analog dem Chlor und Brom, zu

Jodwasserstoff.

Syn. Jodwasserstoffsäure.

Formel HJ. Aeq. 128. Proc. Zusammensetzung: Jod 99,22; Wasserstoff 0,78. Specif. Gewicht 4,443 (Atmosph. Luft = 1).

Farbloses, stechend riechendes, sauer reagirendes, an der Luft dicke weisse Nebel ausstossendes Gas von 4,443 specif. Gew., in Wasser ausserordentlich löslich. Die gesättigte Lösung ist sehr stark sauer und raucht an der Luft. Die Jodwasserstoffsäure ist in allen ihren Beziehungen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausserordentlich ähnlich, und das Gas derselben auch ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit, und selbst zu einer festen, eisähnlichen Masse verdichtbar. Ausgezeichnet ist die Jodwasserstoffsäure durch ihre sehr geringe Beständigkeit; nicht nur allein wird sie durch Chlor und Brom zersetzt, sondern auch durch die meisten Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; die wässrige Auflösung des Jodwasserstoffgases zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich meist in wohlausgebildeten Krystallen aus. Eigenschaften.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt.

Darstellung. Da die Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden. Man stellt daher die Jodwasserstoffsäure auf ähnliche Weise dar, wie die Bromwasserstoffsäure, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür: $PJ_3 + 3HO = 3HJ + PO_3$, oder einfacher durch Erwärmen eines Gemenges von amorphem Phosphor, etwas Wasser und Jod. Die wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in in Wasser vertheiltes Jod: $HS + J = HJ + S$. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

Da die Dichtigkeit der Jodwasserstoffsäure = 4,443 ist, so besteht 1 Vol. Jodwasserstoffgas aus $^1/_2$ Vol. Joddampf und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff, denn es ist: Volumenverhältnisse.

$^1/_2$ Vol. Wasserstoff . . .	0,0345
$^1/_2$ „ Joddampf . . .	4,3250
1 Vol. Jodwasserstoff . .	4,3595.

Da aber das Aequivalent des Wasserstoffs = 2 Volumina ist, und die Formel der Jodwasserstoffsäure HJ, so ist das Aequivalentvolumen des Jodwasserstoffs = 4 Volumina, und es besteht 1 Aequivalent Jodwasserstoff aus:

2 Vol. Wasserstoff	0,1380
2 „ Joddampf	17,3000
4 Vol Jodwasserstoff = 1 Aeq.-Vol.	$\frac{17,4380}{4} = 4,3595.$

Jod und Sauerstoff.

Bis jetzt kennt man drei Oxydationsstufen des Jods, welche alle Säuren sind, und zwar:

Jod und Sauerstoff.

	J	O
JO_4 = Unterjodsäure . . .	127 :	32
JO_5 = Jodsäure	127 :	40
JO_7 = Ueberjodsäure . . .	127 :	56

Keine dieser Verbindungen kann auf directem Wege erhalten werden. Der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen ist die

Jodsäure.

Formel JO_5. Aeq. 167. Proc. Zusammensetzung: Jod 75,94; Sauerstoff 24,06. Die Formel der krystallisirten ist JO_5,HO.

Eigenschaften.

Weisse, durchscheinende Krystalle, sechsseitige Tafeln darstellend von schwachem, jodähnlichem Geruch, sehr saurem und herbem Geschmack, in Wasser leicht löslich, und in wässriger Lösung Lackmus anfänglich röthend, dann entfärbend. In der Wärme verlieren die Krystalle: JO_5, HO, ihr basisches Wasser, schmelzen bei stärkerem Erhitzen, und zerfallen in Joddampf und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organischen Substanzen, und mit gewissen fein zertheilten Metallen verpufft die Jodsäure beim Erwärmen, und wird überhaupt durch die meisten Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff u. a. m., reducirt. Durch Chlor und Brom dagegen erleidet sie keine Veränderung. Die jodsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen analog den chlorsauren, geben beim Erhitzen Sauerstoff aus, unter Hinterlassung von Jodmetall, und wirken energisch oxydirend auf brennbare Körper ein, beim Erwärmen zuweilen damit verpuffend.

Darstellung. Die Jodsäure erhält man durch Behandlung von Jod mit möglichst concentrirter Salpetersäure, oder durch Zerlegung des jodsauren Kalis, welches man in ganz analoger Weise erhält, wie das chlorsaure und bromsaure Kali, mittelst Chlorbaryums, wodurch jodsaurer Baryt entsteht, den man durch Schwefelsäure zersetzt. Jodsaures Kaliumoxyd und Chlorbaryum geben nämlich jodsauren Baryt, der niederfällt, und Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und jodsaurer Baryt und Schwefelsäure geben schwefelsauren Baryt und Jodsäure: Darstellung.

$$KO, JO_5 + BaCl = BaO, JO_5 + KCl;$$

und $$BaO, JO_5 + SO_3, HO = BaO, SO_3 + JO_5, HO.$$

Ueberjodsäure.

Formel JO_7. Aeq. 183. Proc. Zusammensetzung: Jod 69,27; Sauerstoff 30,73.
Formel der krystallisirten: $JO_7, 5HO$.

Farblose, zerfliessliche, rhomboidale Prismen, bei 130° C. schmelzend, stärker erhitzt ihr Krystallwasser, dann zwei Aequivalente Sauerstoff verlierend, wodurch sie in Jodsäure übergeht, die in noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Die Ueberjodsäure ist in Wasser ausnehmend löslich, daher zerfliesslich; auch in Alkohol und Aether löst sie sich. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen nicht, wohl aber bei starkem Abdampfen. Eigenschaften.

Die Ueberjodsäure wirkt ähnlich wie die Jodsäure auf brennbare und organische Substanzen, und wird durch Reductionsmittel reducirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich.

Darstellung. Man erhält die Ueberjodsäure aus dem überjodsauren Natron durch Verwandlung desselben zuerst in überjodsaures Silberoxyd und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches basisches überjodsaures Silberoxyd und in freie Ueberjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natron erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlensaurem Natron versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kali. Darstellung.

Unterjodsäure.

Formel JO_4. Aeq. 159. Proc. Zusammensetzung: Jod 79,76; Sauerstoff 20,24.

Die Unterjodsäure ist, so wie sie bisher erhalten wurde, ein gelbes, amorphes, völlig luft- und lichtbeständiges Pulver, welches sich bei 170° bis 180° C. in Jod und Jodsäure zerlegt, in kaltem Wasser unlöslich ist und von heissem Wasser zersetzt wird. Ueberhaupt sehr leicht zersetzbare Verbindung. Eigenschaften.

Ein sicheres Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung fehlt, so wie denn auch über die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung noch manche Zweifel bestehen, die weitere Forschungen erst zur Lösung bringen müssen.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Soweit diese Verbindungen gekannt sind, verhalten sie sich ähnlich den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Der sogenannte Jodstickstoff dagegen besitzt eine vom Chlorstickstoff, wie es scheint, abweichende Zusammensetzung; er enthält nämlich ausser Jod und Stickstoff auch Wasserstoff und ist wahrscheinlich eine Verbindung von NJ_3 mit NH_3, von Jodstickstoff sonach mit Ammoniak, NJ_3, NH_3. Es ist ein schwarzer, pulverförmiger Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die leiseste Berührung, ja häufig sogar ohne eine solche freiwillig mit grosser Gewalt detonirt. Man erhält ihn durch Behandlung von feingepulvertem Jod mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, oder durch Vermischen einer weingeistigen Jodlösung mit überschüssigem Ammoniak und Wasser.

Von sonstigen Verbindungen des Jods erwähnen wir hier das Einfach-Chlorjod, JCl, eine braune Flüssigkeit, das Dreifach-Chlorjod, JCl_3, durch längeres Einleiten von Chlor in die vorgenannte Verbindung erhalten, pomeranzengelbe bei $+ 25^0$ C. schmelzende Krystalle, und das Vierfach-Chlorjod, JCl_4, rothe octaëdrische Krystalle, dann von den Verbindungen mit Schwefel den Dreifach-Jodschwefel, SJ_3, und das Joddisulfid, JS_2, beide krystallisirte Verbindungen. Eine Verbindung des Jods mit Selen ist noch nicht dargestellt.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Jod im Kleinen.

Um Jod im Kleinen darzustellen, kann der zur Darstellung des Broms dienende Apparat Fig. 99 Anwendung finden. Man erwärmt in der Retorte ein inniges Gemenge von Jodnatrium oder Jodkalium, und Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Das Jod verdichtet sich im Vorstoss und der Vorlage in Krystallen.

Darstellung von Jodwasserstoff.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases bringt man in eine mit Glasstöpsel versehene tubulirte Retorte eine genügende Menge amorphen Phosphors, bedeckt mit einer geringen Schichte Wasser und fügt Jod hinzu, während man schwach erwärmt.

Den ganzen Apparat veranschaulicht Fig. 101.

Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem zersetzt wird. Man muss es daher in einer trockenen leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

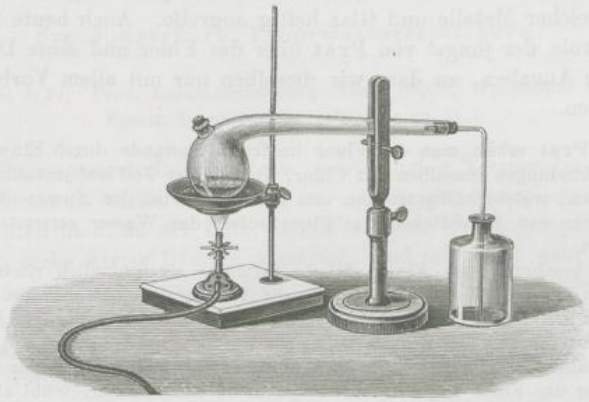
Um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem fein gepulvertes Jod suspendirt ist, so lange,

als noch etwas davon unzersetzt ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, und verdunstet den überschüssigen Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme.

Darstellung von Jodstickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodirt, wie der Chlorstickstoff, man auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser wie der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität mancher Verbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein, und giebt je 5 bis 6 Gran desselben auf ebenso viele Uhrgläser, auf welchen man es mit concentrirtem Ammoniakliquor übergiesst. Nach etwa $^1/_2$stündiger Einwirkung

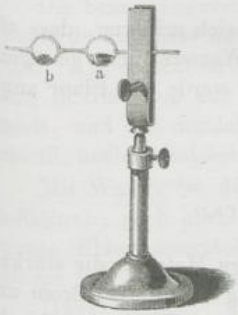
Fig. 101.



bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Filter, wäscht ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, lässt gut abtropfen, und zerreisst die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz auf einmal explodirt. Man lässt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung trocknen, wo dann die Explosion gewöhnlich von selbst erfolgt; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einem Glasstabe etwas reibt.

Um die violetten Joddämpfe zur Anschauung zu bringen, giebt man am zweckmässigsten etwas Jod auf den Boden eines leeren grossen weissen Glaskolbens, und erwärmt denselben durch glühende Kohlen in der Art, dass auch die Seitenwände desselben erhitzt werden. Sehr bald füllt sich der ganze Kolben mit violettem Joddampf an, der sich beim Abkühlen zu glänzenden Krystallen verdichtet.

Fig. 102.



Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelröhre, Fig. 102, enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod, und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaction stattfindet, und sich das Quecksilber in schön rothes Quecksilberjodid verwandelt.

Fluor.

Symbol Fl. Aeq. 19.

Bis vor Kurzem waren die Eigenschaften des Fluors kaum gekannt, da alle Versuche es zu isoliren, so gut wie erfolglos blieben, und nur so viel ergaben, dass es ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Körper sei, welcher Metalle und Glas heftig angreife. Auch heute fehlt noch eine Controle der jüngst von Prat über das Fluor und seine Darstellung gemachten Angaben, so dass wir dieselben nur mit allem Vorbehalt hier wiedergeben.

Nach Prat erhält man das Fluor im freien Zustande durch Einwirkung gewisser Verbindungen desselben mit Chlor, Brom oder Jod auf metallisches Silber in Apparaten, welche völlig trocken sein müssen, da bei der Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit das Fluor sofort das Wasser zersetzt und Flusssäure bildet.

Prat beschreibt das Fluor als ein farbloses eigenthümlich riechendes Gas, welches die Nasenschleimhaut, nicht aber die Athemwerkzeuge angreife. An feuchter Luft verbreite es weisse Nebel, es sei schwerer wie atmosphärische Luft, unterhalte die Verbrennung der Körper nicht, und entfärbe Indigolösung und organische Farbstoffe überhaupt, indem es ihnen Wasserstoff entziehe. Auf Chlor und Sauerstoff scheine das Fluor auf directem Wege nicht einzuwirken, wohl aber habe es eine eminente Verwandtschaft zum Wasserstoff; es verbinde sich direct damit in zerstreutem Tageslichte, und zersetze das Wasser sehr energisch bei gewöhnlicher Temperatur; auch die übrigen Wasserstoffsäuren zersetze es, indem es sich mit dem Wasserstoff zu Fluorwasserstoffsäure vereinige, und die Salzbildner in Freiheit setze. Das Fluor greife die meisten Metalle an, unter den edlen namentlich Quecksilber und Silber, verbinde sich direct mit Silicium und Bor, greife aber weder freie Kieselerde noch Silicate an, wenn dieselben vollkommen und wasserfrei trocken sind; es könne daher in trockenen Glasgefässen aufbewahrt werden; so wie dieselben aber die geringste Spur von Feuchtigkeit enthalten, so bilde sich sofort Flusssäure, die sich mit der im Glase enthaltenen Kieselerde in Fluorsilicium und Wasser umsetze.

Aus diesem Verhalten des Fluors würde es sich erklären, dass alle früheren Beobachter, welche für Ausschluss des Wassers nicht genügend Sorge trugen, gefunden zu haben meinten, Glas werde von Fluor angegriffen.

Verbindungen des Fluors.

Verbindungen des Fluors.

Das Fluor scheint zum Wasserstoff und zu den Metallen die stärkste Affinität zu besitzen und verhält sich hierin analog dem Chlor, Brom und Jod. Auch mit Chlor, Brom und Jod, mit Bor und Silicium verbindet es sich, dagegen ist keine Sauerstoffverbindung des Fluors bekannt. Die übrigens noch ungenügend studirten Verbindungen mit Chlor, Brom und

Jod sind insofern von Interesse, als sie wenn die Angaben Prat's richtig sind, den Ausgangspunkt für die Gewinnung des reinen Fluors bilden. Sie sollen sich mit Silber in Chlor-, Brom- und Jodsilber, und freies Fluor umsetzen. Wir werden hier nur die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff näher ins Auge fassen. Eine Sauerstoffverbindung des Fluors ist nicht bekannt.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

Formel HFl. Proc. Zusammensetzung: Fluor 95,05; Wasserstoff 4,95. Specif. Gewicht 1,061 (Wasser = 1).

Die Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt, an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weisse Dämpfe ausstösst, und mit einer sehr geringen Menge Wasser schon eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei + 30° C. siedende Flüssigkeit von 1,061 specif. Gew. bildet. Die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure besitzen einen stechend sauren Geruch, röthen Lackmus, werden vom Wasser mit grosser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeathmet sehr nachtheilig, und wunde der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure auf die Haut gebracht, erregt lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen. Würde eine grössere Oberfläche des Körpers mit der concentrirtesten Säure in Contact gebracht, so könnte der Tod die Folge sein, gerade so gut, wie in Folge von ausgedehnteren Brandwunden der Tod leicht eintritt. Die Fluorwasserstoffsäure ist daher eine der gefährlichsten und nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Substanzen. Eigenschaften.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas und zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefässen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden. Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, nach allen Verhältnissen mischbar, und stellt damit die verdünnte Fluorwasserstoffsäure dar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Wasserstoffsäuren.

Darstellung. Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von feingepulvertem Flussspath: Fluorcalcium, mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei, mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung.

Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure: $CaFl + SO_3,HO = CaO,SO_3 + HFl$. Das Fluorcalcium wird sonach in schwefelsauren Kalk oder Gyps verwandelt, und die Fluorwasserstoffsäure entweicht gasförmig.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Aus der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren kann man schliessen, dass 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure aus $^1/_2$ Vol. Fluor und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung gebildet wird, und dass sonach 1 Aeq. Fluorwasserstoff 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Fluor zu 4 Vol. vereinigt enthält. Da aber die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases noch nicht gekannt ist, so lässt sich dieses Volumenverhältniss nicht auf experimentellem Wege nachweisen.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Schon 1670 war von Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, dass diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre, während Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure vorzugsweise durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt wurden. Versuche, das reine Fluor zu gewinnen, wurden von verschiedenen Chemikern, zuletzt von Prat unternommen.

Chemische Technik und Experimente.

Apparate zur Flussäurebereitung.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind, und gewöhnlich die in Fig. 103 abgebildete Form besitzen.

Die Retorte ist aus zwei aufeinander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliesst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, welches an den Retortenhals fest angepasst werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft, und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Fig. 103.

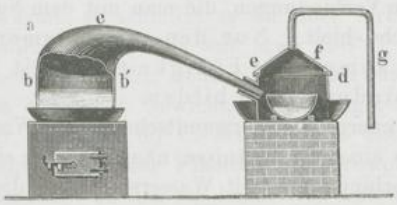
Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flussspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst ihn mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgiebt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung, und erwärmt die Retorte im Sandbade. Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefässe von Silber, Gold oder Gutta percha, welches durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel aus Metall oder Gutta percha genau verschlossen wird

Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Flusssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 104 abgebildeten Apparates, von H. Briegleb, wird dieser Uebelstand vermieden, und man erhält chemisch-reine Flusssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *b b'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus, *e* in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohr *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann, und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, dass die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauch werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt, und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Fig. 104.



Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Aetzgrund oder Kupferstecherfirniss *), und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnissüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen blossgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel oder eine dergleichen Schale, in welcher sich ein Gemisch von feingepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firniss mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt.

Rückblick auf die Elemente: Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Rückblick auf Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Eine oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften des Chlors, Broms, Jods und Fluors genügt, um in ihnen etwas Gemeinsames zu erkennen, wodurch sie ganz ungezwungen als Glieder einer natürlichen Gruppe erscheinen. Obgleich ihre physischen Eigenschaften schon zahlreiche Analo-

Vollständige Analogie ihres chemischen Charakters.

*) Man erhält selben durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Mastix, 1 Thl. Asphalt und 1 Thl. Wachs, und Zusatz von etwas Terpentinöl; auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl.

gien darbieten, so sind es doch vorzüglich ihre chemischen Charaktere, ihr chemischer Typus, die eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Die wichtigeren gemeinsamen Charaktere von Chlor, Brom, Jod und Fluor sind folgende:

Sie vereinigen sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.

1. Sie verbinden sich mit sehr vielen Körpern direct und bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber mit den Metallen, zu welchen sie sehr starke Affinitäten zeigen. Ihre Verbindungen mit den Metallen besitzen diejenigen Eigenschaften, die man salzartige nennt, und die man früher als für diejenige Classe von Verbindungen, die man mit dem Namen Salze bezeichnete, charakteristische hielt. Nur den vier Elementen Chlor, Brom, Jod und Fluor kommt die Fähigkeit zu, mit Metallen direct salzartige Verbindungen zu bilden.

Sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren.

Charakter der Wasserstoffsäuren.

2. Sie haben alle eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff, mit dem sie sich alle nur in einem Verhältnisse, nämlich zu je einem Aequivalent vereinigen. Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind die sogenannten Wasserstoffsäuren, coërcible, in Wasser ausserordentlich lösliche Gase von dem Charakter starker Säuren. Sie röthen Lackmus energisch und neutralisiren Basen vollständig, nicht dadurch, dass sie sich mit ihnen ohne Zersetzung vereinigten, sondern dadurch, dass der Wasserstoff der Säuren mit dem Sauerstoff der Basis (des Metalloxydes) Wasser bildet, und eine Verbindung des Metalls mit dem Radical der Wasserstoffsäure (Chlor, Brom, Jod, Fluor) entsteht. Auch durch ihren Geschmack, ihre lösende Einwirkung auf Metalle sind sie von den Sauerstoffsäuren nicht zu unterscheiden. Im gasförmigen Zustande bestehen sie alle aus gleichen Volumina ihrer Bestandtheile, die ohne Condensation vereinigt sind, das Aequivalentvolumen derselben ist = 4 Vol. und das Aequivalentvolumen der in Rede stehenden Elemente = 2 Vol.

Chlor, Brom Jod und Fluor fasst man unter der Bezeichnung Salzbildner zusammen.

Wegen der Eigenschaft dieser Elemente, sich mit Metallen zu Salzen oder wenigstens salzähnlichen Verbindungen zu vereinigen, hat man dieselben collectiv Salzbildner, *Corpora halogenia*, auch wohl Haloide, und ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze genannt.

Phosphor.

Symbol P. Aeq. 31. Specif. Gewicht des gewöhnlichen = 1,826; des rothen = 2,10 (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Phosphordampfes 4,5 bei 1040° C. (Atmosph. Luft = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 69). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft kaum auffallender Körper von verschiedener Natur, verschiedene Elemente darbieten. Wenn daher die Eigenschaften des Phosphors geschildert werden sollen, so müssen die beiden allotropischen Modificationen desselben, der

gewöhnliche Phosphor und der rothe oder sogenannte amorphe Phosphor, auseinandergehalten werden.

A. Gewöhnlicher Phosphor. Bei mittlerer Temperatur stellt derselbe einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen durchscheinenden, wachsglänzenden und unangenehm knoblauchähnlich riechenden, festen Körper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Sein specifisches Gewicht ist 1,826. Wird der Phosphor bis auf + 44° C. erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290° C. in einer Retorte, sonach bei Luftabschluss erhitzt, siedet er, und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 4,5 specif. Gewicht. Wird dagegen der Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis 60° C. erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorsäure. Der Phosphor gehört überhaupt zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blosses Reiben desselben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dass man auf die Oberfläche von unter Wasser geschmolzenem Phosphor reines Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt der Phosphor ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zertheilter entzündet sich zuweilen von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Dieser leichten Entzündlichkeit, sowie überhaupt seiner hohen Oxydationsfähigkeit wegen bewahrt man den Phosphor stets unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, auf. Es ist der Phosphor um so mehr ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper, als die Brandwunden, die er erzeugt, sehr schmerzhaft sind und meist in bösartige Eiterung übergehen. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeitlang leuchtend, und auch der Phosphor selbst leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten des Phosphors ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt (φῶς, Licht, und φόρος, Träger), und die Folge der Oxydation des Phosphors. Der Phosphor oxydirt sich nämlich an der Luft liegend schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist, und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung. Der Rauch, der den sich bei mittlerer Temperatur oxydirenden Phosphor umgiebt, wurde früher für phosphorige Säure gehalten, dann für salpetrigsaures Ammoniak; gegenwärtig giebt man ihm abermals eine andere Deutung, auf welche wir weiter unten (Ozon) eingehen werden.

Er leuchtet im Dunkeln.

Langsame Verbrennung des Phosphors.

Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grossen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch sehr merkwürdige Eigenschaften, namentlich einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von den Oxydationsproducten des Phosphors abhängt, denn er zeigt mit dem Geruche der letzteren keinerlei Aehnlichkeit, und ist auch dann noch zu bemerken, wenn die Flaschen sorgfältig mit Wasser ausgespült sind — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt" (siehe Ozon).

Der Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man Schwefel mit Phosphor unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Theil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder.

Der Phosphor ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff. Wird die Lösung des Phosphors in letzterem Lösungsmittel auf Papier verdunsten gelassen, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen in der Wärme den Phosphor auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren, Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über.

Er ist ein heftiges Gift.

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

Rother Phosphor.

B. Rother, amorpher Phosphor. Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rein roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet der gewöhnliche Phosphor, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr 250° C. erhält. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotropische Modification: den sogenannten rothen Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Grosse Differenz seiner Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Phosphors.

Der rothe Phosphor stellt ein tief roth gefärbtes amorphes Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen, besitzt ein etwas höheres specifisches Gewicht, wie der gewöhnliche: 2,10, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhn-

licher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa 200° C. an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nichtgiftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden entzündet sich der rothe Phosphor mehr oder minder leicht, und verbrennt mit oder ohne Explosion. Der rothe Phosphor ist nicht giftig.

Wird der rothe Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf 260° C. erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen Phosphor. Durch Erhitzen bis auf 260° C. verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Da sonach diese beiden allotropischen Modificationen in einander übergeführt werden können ohne alle Gewichtsveränderung und bei Ausschluss aller Affinitätswirkungen, da ferner bei aller Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Modificationen dieselben doch absolut identische Verbindungen geben, so kann man den Grund der Verschiedenheiten nur in molekulären Veränderungen suchen, d. h. man ist genöthigt anzunehmen, dass unter der Einwirkung des Lichtes, der Wärme etc. die kleinsten Moleküle des Phosphors sich anders zu lagern vermögen, und durch diese verschiedene Lagerung der Moleküle die Differenz der Eigenschaften bedingt sei.

Auch in einer schwarzen allotropischen Modification kann der Phosphor auftreten; man erhält dieselbe zuweilen, wenn geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen wird; auch durch Einwirkung des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt. Schwarzer Phosphor.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsaurer Salze, die in der Natur sehr verbreitet sind. Namentlich reichlich finden sie sich im Thierorganismus, in welchem die Knochen zu $^2/_3$ aus phosphorsauren Salzen bestehen. Vorkommen.

Darstellung. Der Phosphor wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar benutzt man zu seiner Darstellung gebrannte Knochen, die ein Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk darstellen. Mittelst Schwefelsäure wird die Phosphorsäure abgeschieden und letztere mit gepulverter Kohle innig gemengt und getrocknet aus Steinzeug- oder Thonretorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure ihren Sauerstoff und bildet damit Kohlenoxydgas, während der Phosphor überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird ($PO_5 + 5C = 5CO + P$). Durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder wird er gewöhnlich noch weiter gereinigt und hierauf in Stangenformen gegossen. Darstellung.

Anwendung. Der Phosphor findet zur Bereitung der Streichzündhölzchen und als Rattengift Anwendung, ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Zur Darstellung mancher derselben wie der Schwefel- Anwendung.

verbindungen des Phosphors, sowie zur Darstellung der Jod- und Bromwasserstoffsäure und gewisser organischer Verbindungen wird der amorphe Phosphor mit Vortheil benutzt. Früher wurde der Phosphor auch als Arzneimittel angewendet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Chemiker in Hamburg, um das Jahr 1669 entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harn gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst Gahn und Scheele ermittelten, dass er ein Hauptbestandtheil der Knochen sei, und lehrten ihn aus diesen darstellen.

In toxicologischer Beziehung ist es wichtig zu wissen, dass der Phosphor zuweilen arsenikhaltig ist.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen; die Oxyde des Phosphors sind sämmtlich Säuren. Diese Säuren sind:

		P	O
PO	= Unterphosphorige Säure . . .	31 :	8
PO_3	= Phosphorige Säure	31 :	24
PO_5	= Phosphorsäure	31 :	40

Wir werden die wichtigste derselben, die Phosphorsäure, zunächst ins Auge fassen.

Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.

Formel PO_5. Aeq. 71. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 44,44; Sauerstoff 55,56.

Eigenschaften.

Das Phosphorsäureanhydrid stellt eine weisse, schneeähnliche, flockig lockere Masse dar, welche sich leicht zusammenballen lässt, an der Luft begierig Wasser anzieht, dabei zu einer stark sauren Flüssigkeit zerfliesst und welche in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, welches dem ähnlich ist, welches rothglühendes Eisen in Wasser getaucht veranlasst; es findet also bei der Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit Wasser beträchtliche Wärmeentwickelung statt. Das Phosphorsäureanhydrid ist ziemlich leicht flüchtig und lässt sich schon bei der Hitze einer gewöhnlichen Weingeistlampe sublimiren.

Darstellung.

Darstellung. Das Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weissen schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefässes ab, und muss so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden.

Phosphorsäurehydrate.

Man kennt drei Phosphorsäurehydrate. Das Phosphorsäureanhydrid kann nämlich unter gewissen Umständen, bald ein, bald zwei, und bald auch drei Aequivalente Wasser chemisch binden, welches Wasser eigentliches Hydratwasser ist und bei der Neutralisation mit Basen durch letztere ganz oder zum Theil vertreten werden kann. Ein-, zwei- und dreibasische Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist sonach eine mehrbasische Säure, d. h. eine solche, von der ein Aequivalent mehrere Aequivalente Basen zu sättigen vermag, oder, was dasselbe ist, welche sich in mehreren Verhältnissen mit Basen zu Salzen zu vereinigen vermag.

Die Hydrate der Phosphorsäure sind:

1. PO_5, HO = Einbasische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure.
2. PO_5, $2HO$ = Zweibasische Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure.
3. PO_5, $3HO$ = Dreibasische Phosphorsäure.

In den Salzen der einbasischen Phosphorsäure ist das Hydratwasser durch ein Aequivalent Basis vertreten. Constitution und Salze derselben.

In den Salzen der zweibasischen Phosphorsäure sind beide Wasseräquivalente durch ebenso viele Aequivalente Basis ersetzt, oder es ist ein Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Basis ersetzt, während das andere Wasseräquivalent im Salze bleibt.

In den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure sind entweder alle drei Wasseräquivalente, oder zwei, oder auch nur eines durch Basen ersetzt, so dass diese Säure also drei Reihen von Salzen bildet.

Betrachten wir alle Säuren als Wasserstoffsäuren, so ist

die einbasische Phosphorsäure = PO_6, H
die zweibasische Phosphorsäure = PO_7, $2H$
die dreibasische Phosphorsäure = PO_8, $3H$.

In den Salzen der einbasischen Säure ist dann H durch ein Metall vertreten, in den Salzen der zwei- und dreibasischen Säure sind die Wasserstoffäquivalente ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt.

Folgendes Schema erläutert diese Verhältnisse:

Säuren	Salze		
PO_5, HO	PO_5, RO		
$PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$	$PO_5 \left\{ \begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix} \right.$	und $PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ RO \end{matrix} \right.$	
$PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix} \right.$	$PO_5 \left\{ \begin{matrix} RO \\ RO \\ RO \end{matrix} \right.$	$PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ RO \\ RO \end{matrix} \right.$	und $PO_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ RO \end{matrix} \right.$

oder:

Säuren	Salze		
PO_6, H	PO_6, R		
$PO_7 \begin{cases} H \\ H \end{cases}$	$PO_7 \begin{cases} R \\ R \end{cases}$	und $PO_7 \begin{cases} H \\ R \end{cases}$	
$PO_8 \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$	$PO_8 \begin{cases} R \\ R \\ R \end{cases}$	$PO_8 \begin{cases} H \\ R \\ R \end{cases}$	und $PO_8 \begin{cases} H \\ H \\ R \end{cases}$

in welchen Formeln RO ein beliebiges Metalloxyd und R ein beliebiges Metall bedeutet.

a. Einbasische Phosphorsäure.

Metaphosphorsäure.

Formel PO_5, HO, oder PO_6, H. Aeq. 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75; Sauerstoff 60,00; Wasserstoff 1,25. — Phosphorsäure 88,8; Wasser 11,2.

Eigenschaften.

Farblose glasige, oder eisähnliche durchsichtige Masse, in Wasser sich lösend, von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. In der Rothgluth verdampfend. Wird wegen ihrer eis- oder glasähnlichen Beschaffenheit auch wohl glasige Phosphorsäure oder *Acidum phosphoricum glaciale* genannt.

Salpetersaures Silberoxyd und Baryt bewirken weisse Fällung. Albumin wird gefällt.

Die Auflösung der Salze der einbasischen Phosphorsäure, welche auf 1 Aeq. Säure nur 1 Aeq. Basis enthalten, wird durch salpetersaures Silberoxyd und Barytwasser weiss gefällt und die Auflösung der Säure fällt Albumin. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie enthält, zusammengebracht, verwandelt sich in das Hydrat PO_5, 3 HO, mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie PO_5, 2 HO.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die einbasische oder glasige Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wobei er unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen von Untersalpetersäure in Phosphorsäure übergeht. Man destillirt, wenn die Oxydation beendigt ist, die Salpetersäure ab, dampft den syrupdicken Rückstand der Retorte in einer Platinschale weiter ein und erhitzt ihn bis zum Schmelzen, worauf er beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasähnlichen Masse erstarrt, welche eben die einbasische Phosphorsäure ist.

b. Zweibasische Phosphorsäure.

Pyrophosphorsäure.

Formel PO_5, 2 HO oder P_2O_7 2 H. Aeq. 89. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83; Sauerstoff 62,93; Wasserstoff 2,24. — Phosphorsäure 79,77; Wasser 20,23.

Eigenschaften.

Die zweibasische Phosphorsäure stellt eine sehr saure, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche mit Basen zwei Reihen

von Salzen bildet, von welchen die eine zwei Aequivalente Basis, die andere ein Aequivalent Basis und ein Aequivalent basisches Wasser enthält. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, Silberoxyd einen weissen $[(AgO)_2, PO_5]$; die Säure fällt Albumin nicht. Barytwasser und Albumin bewirken keine Fällung.

Die wässrige Lösung dieser Säure, auch die verdünnte, verändert sich durch Wasserbindung bei gewöhnlicher Temperatur durch Jahre nicht, beim Erhitzen aber nimmt sie noch ein Aequivalent Wasser auf und verwandelt sich in dreibasische Phosphorsäure. — Die pyrophosphorsauren Salze, mit überschüssiger Basis geschmolzen, verwandeln sich ebenfalls in dreibasische Salze.

Darstellung. Man erhält die Pyrophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure bis zu 417° C., wobei sie ihr drittes Wasseräquivalent verliert und zu zweibasischer Phosphorsäure wird. Aus dem zweibasisch-phosphorsauren Natron, $(NaO)_2, PO_5$, erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleioxydsalz daraus zweibasisch-phosphorsaures Bleioxyd darstellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt: Darstellung.

$$(PbO)_2, PO_5 + 2\,HS = 2\,PbS + PO_5, 2\,HO.$$

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der zweibasischen Phosphorsäure ist hier die Darstellung des zweibasisch-phosphorsauren Natrons, welches man sehr leicht durch Glühen aus dem dreibasischen Salze, $PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right.$, erhält, das dabei das basische Wasser verliert, ohne selbes bei der Auflösung in Wasser wieder aufzunehmen.

Auch auf nassem Wege kann die dreibasische Phosphorsäure in zweibasische oder Pyrophosphorsäure verwandelt werden, nämlich durch Auflösen des dreibasischen phosphorsauren Silberoxyds in überschüssiger wässriger dreibasischer Phosphorsäure und Erwärmen. Hierbei wird zuerst nach der Formelgleichung: $2\,[(AgO)_3, PO_5] + (HO)_3, PO_5 = 3\,[(AgO)_2, HO, PO_5]$ das saure Silbersalz der dreibasischen Phosphorsäure $(AgO)_2\,HO, PO_5$ gebildet, und dieses verliert bei weiterer Einwirkung der Wärme und der Phosphorsäure sein Wasser und geht in pyrophosphorsaures Silberoxyd über.

c. Dreibasische Phosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.

Formel $PO_5, 3\,HO$ oder $PO_6, 3\,H$. Aeq. 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63; Sauerstoff 65,31; Wasserstoff 3,06. — Phosphorsäure 72,45; Wasser 27,55.

Eigenschaften. Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupsconsistenz, mischt sich aber in allen Eigenschaften.

Verhältnissen mit Wasser und bildet damit eine wasserklare, farblose stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt. Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure, allein da sie weniger flüchtig ist wie diese, so treibt sie in der Hitze dieselben aus ihren Verbindungen aus. Die dreibasische Phosphorsäure kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige geschobene Prismen. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht und giebt auch mit Barytwasser keinen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in ihren Salzen einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd. Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in welchen die drei Wasseräquivalente ganz oder zum Theil durch Basen ersetzt sind.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben Niederschlag, Barytwasser und Albumin keinen.

Wird die dreibasische Phosphorsäure abgedampft, so geht zuerst nur das nicht chemisch gebundene Wasser fort und es bleibt dreibasische Phosphorsäure als syrupähnliche Flüssigkeit; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so verliert er ein Aequivalent basisches Wasser und bildet dann zweibasische Phosphorsäure, geglüht verwandelt sich diese in einbasische unter Verlust des zweiten Wasseräquivalents. Das dritte Wasseräquivalent aber kann ihr durch Erhitzen nicht entzogen werden, indem sie bei der Rothgluth anfängt, sich als einbasische Phosphorsäure zu verflüchtigen. Die Phosphorsäure ist aber eine sehr schwer flüchtige Säure, wie aus den soeben gemachten Angaben erhellt.

Darstellung.

Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure gewinnt man auf verschiedene Weise. Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt dreibasische Phosphorsäure im Rückstand. Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, der durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° C. erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaure Bittererde unlöslich abgeschieden wird, die ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen worden, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem Kalk, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut,

einen grossen Reichthum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen vorwiegenden Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet. Im Mineralreiche sind phosphorsäurehaltige Mineralien sehr häufig, aber wenige, wie der Apatit, Wawellit, Osteolith u. m. a. enthalten grössere Mengen von Phosphorsäure an Basen gebunden.

Phosphorige Säure.

Formel PO_3. Aeq. 55. — Des Hydrats: PO_3, $3HO$ oder PO_6, $3H$. Proc. Zusammensetzung der wasserfreien Säure: Phosphor 56,36; Sauerstoff 43,64. — Des Hydrats: Phosphorige Säure 67,08; Wasser 32,92.

Die wasserfreie phosphorige Säure stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse dar von knoblauchähnlichem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Eigenschaften.

Das Hydrat der phosphorigen Säure, welche ebenfalls, wie aus der oben gegebenen Formel desselben erhellt, eine dreibasische ist, ist eine farblose, syrupähnliche, sehr saure Flüssigkeit, die durch vorsichtiges Verdunsten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie ihr Wasser nicht, sondern setzt sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um: Sie ist ein sehr starkes Reductionsmittel und giftig.

$$4(PO_3, 3HO) = 3(PO_5, 3HO) + PH_3.$$

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie ist giftig.

Ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in phosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Hydrat der phosphorigen Säure durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser, wobei sich 3 Aeq. HCl und 1 Aeq. PO_3, $3HO$ bilden: ($PCl_3 + 6HO = 3HCl + PO_3, 3HO$). Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure, die in Tropfen abfliesst und aufgesammelt werden kann. Die wasserfreie phosphorige Säure erhält man, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft in langsamem Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird. Darstellung.

Unterphosphorige Säure.

Formel PO. Aeq. 39. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 79,48; Sauerstoff 20,52. Die Formel des Hydrats scheint PO, 3 HO oder PO_4, 3 H, die Säure somit dreibasisch zu sein.

Eigenschaften.

Die unterphosphorige Säure ist nur im wasserhaltigen Zustande als sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit bekannt, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird:

$$2(PO, 3HO) = PH_3 + PO_5, 3HO.$$

Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalloxyden regulinisches Metall ausscheidet, indem sie den Sauerstoff aufnimmt.

Die unterphosphorigsauren Salze enthalten 1 Aequivalent Basis und 2 Aequivalente basisches Wasser. Beim Kochen mit Kaliumoxyd in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in phosphorsaure Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk, oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Vorkommen.

Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure und ihre Salze finden sich in der Natur nicht vor.

Chemische Technik und Experimente.

Experimente mit Phosphor.

Die Eigenschaften des Phosphors lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

1. Destillation des Phosphors. Dieselbe wird in dem beistehenden Apparate Fig. 105 vorgenommen. In die kleine Glasretorte *A* bringt man etwas Phosphor, und steckt den Retortenhals in eine weite U-förmige Röhre *abc*, die zum Theil mit Wasser derart gefüllt ist, dass das Innere der Retorte von der äusseren Luft abgesperrt ist. Man erhitzt hierauf die Retorte sehr vorsichtig, wobei zuerst die atmosphärische Luft entweicht, bald aber auch der Phosphor zu sieden anfängt, und überdestillirt. Er sammelt sich unter dem Wasser der U-Röhre in Tropfen an. Um nach beendigter Destillation das Zurücksteigen des Wassers in der Retorte zu verhüten, was ein Zerspringen derselben veranlassen würde, hat man dahin zu sehen, dass der Schenkel *a* des Rohres *abc* gross genug ist, um alles Wasser aufzunehmen, wo dann die Luft durch das Wasser in die Retorte tritt, wenn ein Zurücksteigen stattfindet. Die Röhre *abc* dient sonach zugleich als Sicherheitsröhre. — 2. Verbrennung des Phosphors. Sie wird zweckmässig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen, und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Die gebildete wasserfreie Phosphorsäure sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 106). 3. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens desselben in einer unglasirten Reibschale.

4. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in einen Kolben, giebt Wasser darauf, erwärmt bis zum Schmel-

Fig. 105.

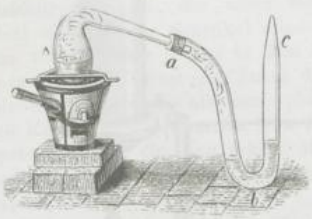


Fig. 106.

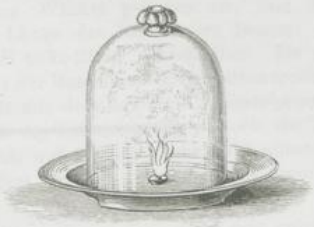
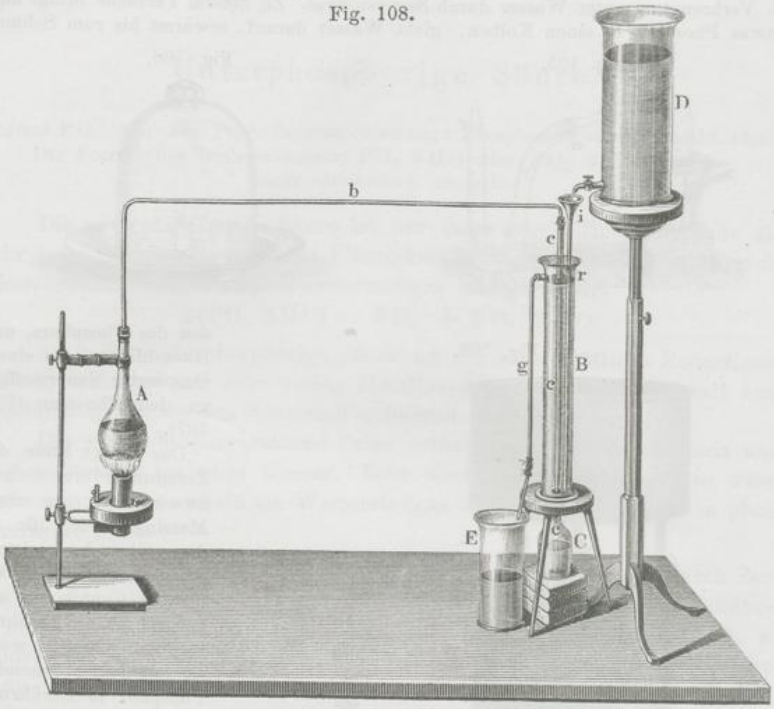


Fig. 107.

zen des Phosphors, und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 107).

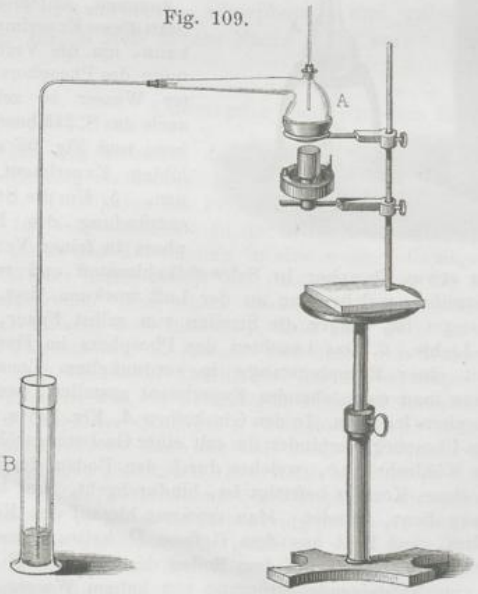
Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulkanisirten Cautchouks angepasst ist. Glasröhren springen nämlich, wenn sie mit dem brennenden Phosphor in Berührung kommen, unfehlbar. Statt dieses Experimentes kann, um die Verbrennung des Phosphors unter Wasser zu zeigen, auch das S. 215 beschriebene und Fig. 95 abgebildete Experiment dienen. 5. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Vertheilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und tränkt mit diesen Lösungen Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. So wie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer, und verbrennen mit glänzendem Lichte. 6. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Local an eine Tafel schreibt; auch kann man nachstehendes Experiment anstellen, welches zeigt, dass die Dämpfe des Phosphors leuchten. In den Glaskolben *A*, Fig. 108 (a. f. S.), bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b*, und diese mit dem gläsernen Kühlrohr *ccc*, welches durch den Boden des Glascylinders *B*, worin es durch einen Kork *a* befestigt ist, hindurchgeht, und in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes, und lässt aus dem Gefässe *D* kaltes Wasser in den Trichter *i* fliessen, dessen unteres Ende auf dem Boden des Cylinders *B* ruht; es findet dadurch in diesem eine aufsteigende Strömung von kaltem Wasser statt,

Fig. 108.



Darstellung von amorphem Phosphor.

Fig. 109.



wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* in das Gefäss *E* ab. Da nun, wo die Wasserdämpfe bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Im Gefässe *C*, in welches das Destillat abfliesst, findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors in organischen Gemengen (Erbrochenes, Speisen u. dergl.) bei Phosphorvergiftungen handelt (Mit-

scherlich's Verfaren). 7. Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 109.

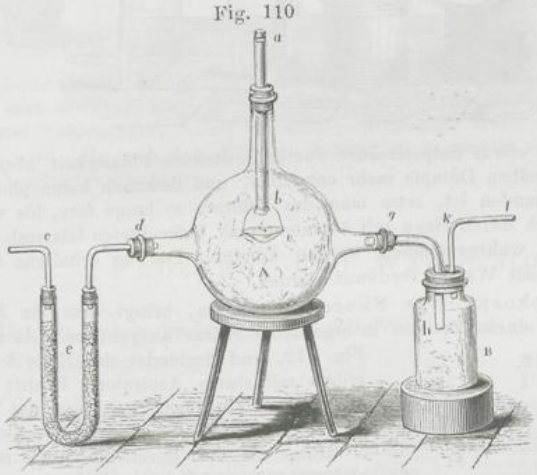
In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter einem rechten Winkel gebogen ist, und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter in das in dem Cylinder *B* befindliche Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den Tubulus der Retorte so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt ist. Nun fügt man in die Tubulatur der Retorte ein Thermometer luftdicht ein, und erhitzt allmählich bis auf 226° C. Sehr bald nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphen Phosphor verwandelt.

Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

Zur Darstellung wasserfreier Phosphorsäure verwendet man entweder den Apparat Fig. 106, oder, namentlich wenn man grössere Mengen davon erhalten will, den folgenden (Fig. 110):

Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *ab*, welches an beiden Enden offen ist, und an dessen unterem Ende *b* mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* befestigt ist. Die Tubulatur bei *d* ist mit einem mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten U-förmigen Trockenrohr *c*, die Tubulatur bei *g* endlich durch ein rechtwinkliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohlgetrockneten Flasche *B* verbunden, welche durch das Rohr *kl* mit einem Aspirator in Verbindung steht. Mittelst dieses Aspirators erzeugt man einen beständigen Luftstrom, der, bei *e* eintretend, in *c* vollkommen getrocknet wird, und erst dann in den Ballon gelangt. Indem man durch die Oeffnung *a* des Rohres *ab* von Zeit zu Zeit ein wohl abgetrocknetes Stück Phosphor in das Schälchen *c* wirft, es mit einem erhitzten Drahte entzündet, hierauf die Oeffnung bei *a* durch einen Kork schliesst, und so nach Belieben fortfährt, kann man grosse Mengen wasserfreier Phosphorsäure gewinnen, die sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt.

Fig. 110



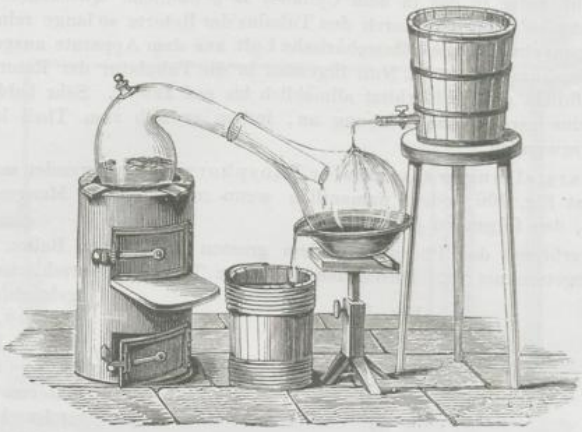
Darstellung wasserhaltiger Phosphorsäure.

Um wasserhaltige Phosphorsäure darzustellen, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll, und erwärmt gelinde und mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 111 (a. f. S.).

Wenn die meiste Flüssigkeit überdestillirt ist, und der Phosphor ist noch nicht vollständig gelöst, so giest man das Destillat in die Retorte zurück, und destil-

lirt von Neuem. Ist aller Phosphor aufgelöst, so setzt man die Destillation fort, bis der Inhalt der Retorte syrupdick geworden ist, und bringt selben: Phosphorsäure mit etwas rückständiger Salpetertäure, in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich

Fig. 111.



durch Zutröpfeln von etwas Salpetersäure zur concentrirten Flüssigkeit überzeugt hat, dass keine rothgelben Dämpfe mehr entstehen, und demnach keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist, setzt man das Erhitzen so lange fort, bis weder durch den Geruch noch durch einen mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstab mehr Salpetersäure-Dämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Darstellung wasserfreier phosphoriger Säure.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an einem Ende *a* in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, Fig. 112, und verbindet das Ende *b* derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor, und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein, und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure, welche sich im obern Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Fig. 112.

Darstellung wasserhaltiger phosphoriger Säure.

Um flüssige phosphorige Säure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *ab*, welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen (Fig. 113), und legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke. Fig. 113 und 114.

Fig. 113.

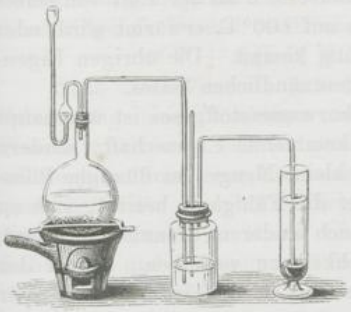
Fig. 114.

Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter, und löst sich in dem Wasser auf. Die

Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs, und verhüten die zu starke Erhitzung, wodurch eine plötzliche Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt werden könnte.

Rascher erhält man wässrige phosphorige Säure durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser: Zu diesem Zwecke bringt man in ein Standglas, Fig. 115, etwas Phosphor, giesst Wasser darauf, welches eine Temperatur von etwa 50° C. hat, damit der Phosphor schmilzt, und leitet Chlorgas ein. Das dabei entstehende Phosphorchlorür setzt sich mit dem Wasser sofort in phosphorige Säure und Salzsäure um. So dargestellte Säure enthält, namentlich wenn Chlor im Ueberschusse eingeleitet wurde, meist etwas Phosphorsäure.

Fig. 115.



Die krystallisirte phosphorige Säure erhält man leicht in folgender Weise: in eine Retorte bringt man auf 3 Aeq. Oxalsäure 1 Aeq. Phosphorchlorür, und richtet den Retortenhals nach aufwärts, oder fügt auch wohl ein nach aufwärts gerichtetes Kühlrohr an, damit das verdampfende Phosphorchlorür wieder zurückfliesst. Schon in der Kälte findet heftige Einwirkung statt; man erwärmt schwach im Wasserbade unter Einleiten eines Stromes von trockener Kohlensäure, wobei die anfangs schaumige Masse zu einer klaren Flüssigkeit wird, die nach dem Erkalten krystallinisch-strahlig erstarrt, und krystallisirte phosphorige Säure ist.

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind: Phosphor und Wasserstoff.

		P		H
P_2H	= Fester Phosphorwasserstoff .	62	:	1
$P\,H_2$	= Flüssiger Phosphorwasserstoff	31	:	2
$P\,H_3$	= Phosphorwasserstoffgas . .	31	:	3

Phosphorwasserstoffgas.

Formel PH_3. Aeq. 34. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43; Wasserstoff 8,57. Specif. Gewicht 1,185 (Atmosph. Luft = 1).

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von stinkendem, dem fauler Fische ähnlichen, charakteristischen Geruch. Es giebt zwei Modificationen dieses Gases. Die eine, das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, so wie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeu- Eigenschaften. Selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Gas.

Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

gen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. In Wasser ist das Gas sehr wenig löslich, und längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet es eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet und das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modification, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° C. erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Die übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist überhaupt keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs, PH_2, beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoffe, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper zersetzt und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Theil des Gases: PH_3, ein Aequivalent H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf mit dem übrigen Gase mengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Durch die Einwirkung der Lösungen der Salze der Leichtmetalle (Alkalien, alkalische Erden, Erden) auf Phosphorwasserstoffgas entstehen unterphosphorigsaure oder phosphorsaure Salze oder Gemenge von beiden. Unterphosphorigsaure Salze bei den Alkalimetallen, phosphorsaure Salze bei den Erden, Gemenge bei den alkalischen Erden.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt im Allgemeinen weder saure, noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es in seinem Verhalten doch eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak, NH_3, und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, die die grösste Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Der Phosphorwasserstoff gehört zu den coërciblen Gasen.

Vorkommen.

Vorkommen. Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger

Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, sich Phosphorwasserstoffgas bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgendwelche Beweise zu liefern.

Bildung und Darstellung. Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzung von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat. Wird Kali genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formel ausdrücken: Darstellung.

$$4\,P + 3\,(KO, HO) = 3\,(KO, PO) + PH_3.$$

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt.

Das durch Erhitzen von Phosphor mit Kali oder Kalk dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Volumenverhältnisse.

Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Führt man auf solche Weise die Analyse des Gases aus, so findet man, dass dem Volumen nach das Gas Volumenverhältnisse.

$1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff	0,1038
$\frac{1}{4}$ „ Phosphordampf . . .	1,1250
1 Volumen PH_3	1,2288

enthält. Die gefundene Zahl ist 1,185.

Da aber die Formel des Phosphorwasserstoffs

$$PH_3$$

und 1 Aeq. H = 2 Vol. ist, so entsprechen natürlicher Weise 3 Aeq. H 6 Vol., und es sind in 1 Aeq. PH_3 6 Vol. H und 4 mal $\frac{1}{4}$ Vol. = 1 Vol. Phosphordampf enthalten, und das Aequivalentvolumen des Phosphorwasserstoffs ist = 4 Vol.

3 Aeq. H = 6 Vol.	0,4152
1 „ P = 1 „	4,5000
1 Aeq. PH_3 = 4 Vol. . . .	$\frac{4,9152}{4} = 1,2287.$

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Formel PH_2. Aeq. 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34; Wasserstoff 6,66.

Eigenschaften. Farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei + 30 bis 40° C. sich, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung verflüchtigend, an die Luft gebracht schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündend und mit blendendweisser Flamme unter Verbreitung dicken, weissen Rauchs verbrennend. In Terpentinöl und Alkohol wie es scheint löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches): $5(PH_2) = 3PH_3 + P_2H$. Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff.

Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Darstellung. Darstellung. Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf PH_3. Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung:

$$Ca_2P + 2HO = 2CaO + PH_2.$$

Fester Phosphorwasserstoff.

Formel P_2H. Aeq. 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 98,42; Wasserstoff 1,58.

Eigenschaften. Frisch bereitet, schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder von schwachem Phosphorgeruch (wenn nicht ganz rein), schwerer wie Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockner Luft sich unzersetzt erhaltend, bis auf 200° C. erhitzt oder mit einem Hammer geschlagen sich entzündend. An feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, rasch und zuweilen mit Explosion durch oxydirende Agentien. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Am leichtesten erhält man den festen Phosphorwasserstoff durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer, concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Wenn sich kein Gas mehr

entwickelt, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Der feste Phosphorwasserstoff bildet sich ausserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in concentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte.

Phosphor und Stickstoff.

Es ist noch ungewiss, ob eine nur aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung existire.

Die bisher für Phosphorstickstoff: PN_2, gehaltene Verbindung: ein weisses, lockeres, feuerbeständiges, geschmackloses und geruchloses Pulver, scheint nämlich neueren Untersuchungen zufolge Wasserstoff zu enthalten und nach der Formel PN_2H zusammengesetzt zu sein. Sie hat den Namen Phospham erhalten. Was man bisher für PN_2 gehalten, ist wahrscheinlich PN_2H.

Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von fünffach Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak und nachheriges Ausziehen der Masse mit einer Säure, um den gebildeten phosphorsauren Kalk zu entfernen. Darstellung.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen übrigens noch drei andere Körper, welche aus Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen, und die unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Phosphorsäure und Ammoniak sich umsetzen. Man hat diese Körper Phosphoramide genannt, und giebt ihnen folgende Formeln:

Phosphamid $= PN\,O_2$,
Phosphordiamid $= PN_2H_3O_2$,
Phosphortriamid $= PN_3H_6O_2$.

Man sieht sofort, dass in diesen Verbindungen PO_2 immer wiederkehrt, und mit verschiedenen Mengen N und NH verbunden gedacht werden kann. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, kann man ihre Formeln in nachstehender Weise schreiben:

PO_2, N = Phosphamid,
PO_2, N_2H_3 = Phosphordiamid,
PO_2, N_3H_6 = Phosphortriamid.

Indem wir auf den Begriff der Amide näher erst in der organischen Chemie einzugehen vermögen, bemerken wir hier nur so viel, dass wir unter diesem Namen Verbindungen zusammenfassen, deren Muttersubstanz

einerseits Ammoniak, und anderseits eine Säure ist, und die unter Wasseraufnahme wieder in Ammoniak und die betreffende Säure sich umsetzen. Beides trifft für obige Verbindungen zu. Unter Wasseraufnahme gehen sie alle in Phosphorsäure über, und zwar nach folgenden Formelgleichungen:

$$\text{Phosphamid} = PNO_2 + 6HO = PO_5, 3HO + NH_3$$
$$\text{Phosphordiamid} = PN_2H_3O_2 + 6HO = PO_5, 3HO + 2NH_3$$
$$\text{Phosphortriamid} = PN_3H_6O_2 + 6HO = PO_5, 3HO + 3NH_3$$

Ebenso kann man sich die Bildung dieser Verbindungen unter der Betheiligung von 1, 2 und 3 Aeq. Ammoniak erfolgend denken, so dass sich das Phosphamid von 1 Aeq. Ammoniak NH_3, das Phosphordiamid von 2 Aeq. Ammoniak N_2H_6, das Phosphortriamid von 3 Aeq. Ammoniak N_3H_9 ableitet:

Ammoniak	Phosphamid	Ammoniak	Phosphordiamid
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}PO_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$
1 Aequivalent		2 Aequivalente	

Ammoniak	Phosphortriamid
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$
3 Aequivalente.	

Diese Formeln drücken also aus, dass im Ammoniak, und zwar in 1, 2 und 3 Aequivalenten desselben 3 Aequivalente Wasserstoff durch einen von der Phosphorsäure übrig bleibenden Rest PO_2 in diesen Verbindungen ersetzt sind. Auf die Bedeutung und Tragweite derartiger Formeln werden wir übrigens erst in der organischen Chemie näher eingehen.

Phosphor und Schwefel.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel bilden sich meist durch unmittelbare Einwirkung dieser Stoffe, sie sind aber meist noch leichter entzündlich, wie der reine Phosphor, und daher nur mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Gefahrloser erhält man derartige Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Die bisher gekannten Verbindungen sind:

P_2S = Phosphorsulfuret,
PS = Phosphorsulfür,
PS_3 = Phosphorsulfid,
PS_5 = Phosphorpersulfid.

Die drei letzteren sind den entsprechenden Sauerstoffverbindungen PO, PO_3, PO_5 proportional zusammengesetzt und besitzen auch den Charakter von Sulfosäuren.

P_2S = Phosphorsulfuret. Farbloses, an der Luft rauchendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum. Bildet sich unmittelbar, wenn man unter Wasser ein Stück Phosphor auf einem Stück Schwefel liegen lässt.

Die Schwefelverbindungen des Phosphors sind Sulfosäuren.

PS = Phosphorsulfür. Ebenfalls sehr leicht entzündliche Flüssigkeit; kann aber auch in einer allotropischen, festen rothen Modification erhalten werden, die dem rothen Phosphor zu entsprechen scheint.

PS_3 = Phosphorsulfid. Blassgelber, leicht schmelzbarer und sublimirbarer Körper, aus amorphem Phosphor und Schwefel dargestellt graugelbe, krystallinische Masse mit einzelnen Krystallen in den Höhlungen. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

Bei ihrer Darstellung ist grosse Vorsicht nöthig, wenn dazu gewöhnlicher Phosphor verwendet wird.

PS_5 = Phosphorpersulfid. Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Gemenge von Phosphor und Schwefel auf 100° C. erhitzt wird. Bei Anwendung von amorphem Phosphor geht die Vereinigung ohne Explosion von statten.

Sämmtliche Sulfide des Phosphors verbinden sich mit Schwefelmetallen.

Phosphor und Chlor.

Der Phosphor verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen:

	P		Cl
PCl_3 = Phosphorchlorür . . .	31	:	106,5
PCl_5 = Phosphorchlorid . . .	31	:	177,5.

Die Vereinigung des Phosphors mit dem Chlor erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich erstere Verbindung, die der phosphorigen Säure proportional zusammengesetzt ist; wird diese mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich das der Phosphorsäure entsprechende Chlorid.

Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

Ausserdem gehört hierher das Phosphoroxychlorid PCl_3O_2 und das Phosphorsulfochlorid PCl_3S_2.

Phosphorchlorür.

Formel PCl_3. Aeq. 137,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22,5; Chlor 77,5. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1).

Eigenschaften. Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 78° C. siedend, und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:

$$PCl_3 + 3HO = 3HCl + PO_3.$$

Darstellung. Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet.

Volumenverhältnisse. 1 Volumen Phosphorchlorür in Dampfgestalt besteht aus:

$^1/_2$ Vol. Phosphordampf	$\frac{4,500}{4}$ . . .	1,1250
$1^1/_2$ „ Chlor		3,6600
		4,7850,

womit die gefundene Zahl 4,742 ziemlich stimmt.

Da die Formel des Phosphorchlorürs PCl_3 ist, so enthält 1 Aequivalent:

3 Aeq. Cl = 6 Vol.	14,6400		
1 „ P = 1 „	4,5000		
1 Aeq. PCl_3 = 4 Vol.	$\frac{19,1400}{4}$	4,7850,	

und das Aequivalentvolumen des Phosphors ist = 1 Volumen, das der Verbindung = 4 Volumina.

Phosphorchlorid.

Formel PCl_5. Aeq. 208,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 14,86; Chlor 85,14.

Eigenschaften. Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei 148° C. siedend, und bei derselben Temperatur ungefähr schmelzend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$PCl_5 + 5HO = 5HCl + PO_5.$$

Volumenverhältnisse. Das Phosphorchlorid erhält man, wenn man in Phosphorchlorür Chlorgas bis zur Sättigung einleitet.

1 Vol. Phosphorchloriddampf besteht aus:

$^1/_4$ Vol. Phosphordampf . .	1,1250
1 „ Chlor	2,4400
	3,5650.

Die dafür gefundene Zahl ist 3,66.

Ein Aequivalent Phosphorchlorid enthält:

5 Aeq. Cl	= 10 Vol.	. . .	24,400
1 „ P	= 1 „	. . .	4,500
PCl_5	= 8 Vol	. . .	$\frac{28,900}{8} = 3,613.$

Das Aequivalentvolumen der Verbindung ist sonach = 8 Volumina.

Phosphoroxychlorid.

Formel PCl_3O_2 oder $P \begin{cases} Cl_3 \\ O_2 \end{cases}$. Aeq. 153,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 20,19; Chlor 69,38; Sauerstoff 10,43.

Diese Verbindung bildet sich durch allmähliche Zersetzung des Phosphorchlorids in schlecht verschlossenen Flaschen, und kann betrachtet werden als Phosphorchlorid, in dem 2 Aeq. Chlor durch Sauerstoff vertreten sind, oder als Phosphorsäure, in der 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Eigenschaften.

Farblose, das Licht stark brechende an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem, zum Husten reizenden Geruch, von 1,7 specif. Gewicht und 110° C. Siedepunkt. Wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Darstellung. Man erhält das Phosphoroxychlorid durch Destillation von durch Stehen an der Luft flüssig gewordenem und zersetztem Phosphorchlorid, und gesondertes Auffangen des bei 110° C. Uebergehenden. Noch besser erhält man das Phosphoroxychlorid durch Einwirkung von Borsäure, oder gewisser organischer Stoffe, wie z. B. der Oxalsäure auf Phosphorchlorid. Darstellung.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelantimon erhält man das Phosphorsulfochlorid PCl_3S_2. Bewegliche an der Luft rauchende, bei 124° C. siedende durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,63 specif. Gew. Durch Wasser wieder allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Phosphor und Brom.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor ähnlich wie gegen Chlor. Die Vereinigung erfolgt übrigens mit noch grösserer Heftigkeit. Die Verbindungen haben analoge Eigenschaften und sind den Chlorverbindungen proportional zusammengesetzt. Nämlich: Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.

		P		Br
PBr_3	= Phosphorbromür . .	31	:	240
PBr_5	= Phosphorbromid . .	31	:	400
PBr_3O_2	= Phosphoroxybromid .	31	:	240 + 16O = 256.

Das Phosphorbromür ist wie das Chlorür flüssig, das Bromid wie das Chlorid sind fest. Ueberhaupt ist die Analogie der Eigenschaften dieser Verbindungen so gross, wie die der Elemente. Auch Phosphorsulfobromid, PBr_3S_2, ist dargestellt.

Phosphor und Jod.

Phosphor und Jod vereinigen sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter so starker Wärmeentwickelung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann. Es scheinen die Verbindungen folgender Zusammensetzung zu existiren:

Jodverbindungen des Phosphors.

		P		J
PJ_2	= Phosphorjodür	31	:	254
PJ_3	= Phosphorjodid	31	:	381
PJ_5	= Phosphorperjodid . . .	31	:	635

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Das Phosphorjodür bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei 100° C. schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält das Phosphorjodür durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Das Phosphorjodid ist eine dunkelrothe, krystallinische, etwas unter 55° C. schmelzende Masse; es ist zerfliesslich und zersetzt sich in Wasser und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure, und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Chemische Technik und Experimente.

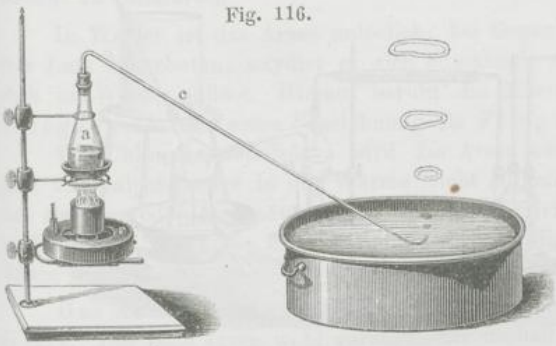
Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases liefert ein sehr glänzendes Vorlesungs-Experiment. Eine sehr einfache Methode dasselbe zu erhalten, ist folgende: Ein kleines, etwa zwei Unzen fassendes Kölbchen füllt man zu $^3/_4$ mit sehr concentrirter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein, und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald, und man erkennt dies daraus, dass sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst nachdem diese sich zeigen, befestigt man an den Kolben eine Gasleitungsröhre luftdicht, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmaassregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwickelung in lebhaften Gang kommt, ist es kaum zu vermeiden, dass wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Theil übersteigt, und Phosphorpartikelchen

mitführt, die möglicher Weise die Leitungsröhre verstopfen, und so eine Explosion veranlassen könnten. Es ist daher anzurathen, als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anzuwenden, in dem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst, und verbrennt mit weisser, glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt, und sich dabei beständig erweitert. Fig. 116 versinnlicht das Experiment.

Fig. 116.



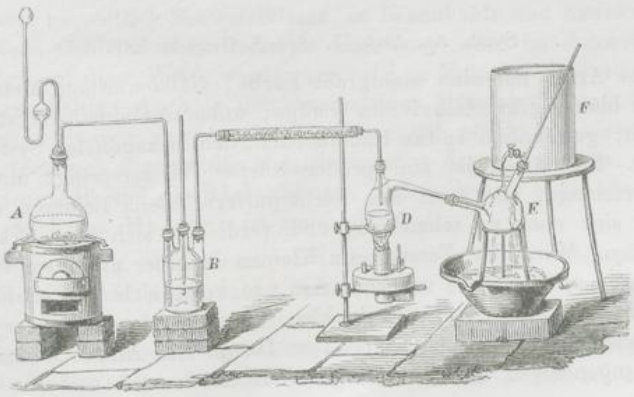
Von der Bildung des selbstentzündlichen und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Phosphorcalcium und Phosphorkupfer wird bei diesen Verbindungen die Rede sein.

Um zu zeigen, dass nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmässig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, concentrirter Kalilauge, und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porcellanschale, die mit reiner von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 specif. Gew. gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure ein oder zwei Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. So wie man eine grössere Menge von Untersalpetersäure zusetzt, so verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Darstellung von Phosphorchlorür und Phosphorchlorid.

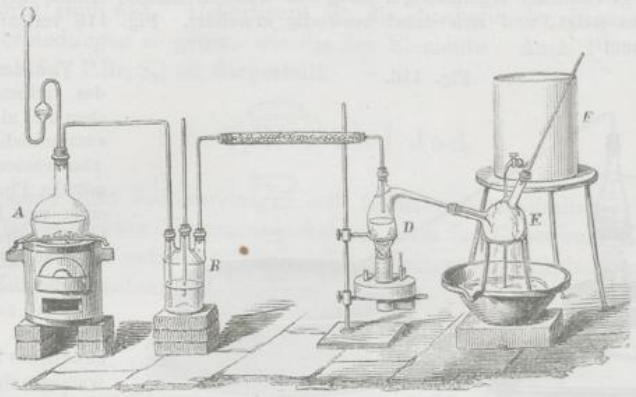
Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 117.

Fig. 117.



Auf den Boden der tubulirten Retorte *D* bringt man etwas Sand, so dass er ganz davon bedeckt ist, legt darauf ein paar Stückchen Phosphor, und stellt hierauf den Apparat zusammen. Im Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, lei-

Fig. 118.



tet dasselbe in die Flasche *B*, welche Wasser enthält, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, und von da durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors. Die Retorte ist mit der Vorlage *E* verbunden, welche während des Versuchs durch aus dem Ständer *F* abfliessendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man während des Einleitens von Chlorgas die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage *E* über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mittelst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosphorchlorür bringt, und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosphorchlorid.

Arsen.

Symb. As. Aeq. 75. Specif. Gewicht 5,63.

Eigenschaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz, und ein blätterig krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Das Arsen ist ein spröder Körper, es zerspringt unter dem Hammerschlage, und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Der Dampf des Arsens besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Metallglanz verliert, und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgase entzündet es sich im feinvertheilten Zustande ebenfalls, und verbrennt zu Chlorarsen.

In Wasser ist das Arsen unlöslich; bei Gegenwart von Wasser aber der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruht die Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure; auch von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure zu arseniger Säure oxydirt.

Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind heftige Gifte. Das freie Arsen wohl vorzugsweise deshalb, weil es meist, so wie es in den Handel kommt, schon zum Theil oxydirt ist, und weil es auch innerhalb des Organismus sich unter Umständen in lösliche Arsenverbindungen verwandeln kann. Das Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

Das in den Handel kommende Arsen führt folgende Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum.

Es ist wichtig, diess zu wissen, da wegen dieser usuellen Namen unter Umständen Verwechselungen mit Kobalt und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel und namentlich Metallen. Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein und auch wohl im Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich nicht selten Spuren von Arsen. Es ist endlich nöthig zu wissen, dass gewisse technisch angewandte Metalllegirungen Arsen enthalten, so das Spiegelmetall und die Bleischrote, welche immer etwas Arsen enthalten. Auch das Messing ist meist arsenhaltig. Vorkommen.

Gewinnung. Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation aus dem Arsenikkies: einem Arsen, Schwefel und Eisen enthaltenden Minerale, von den Mineralogen und Bergleuten Mispickel genannt, gewonnen. Der Arsenikkies: $FeAs, FeS_2$, zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Einfach-Schwefeleisen: $FeAs, FeS_2 = As + 2FeS$. Im Klei- Gewinnung.

nen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von arseniger Säure und Kohle.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Gewisse Verbindungen des Arsens waren schon in alten Zeiten bekannt. Das Element aber wurde erst 1694 von Schröder und 1733 von Brandt aus arseniger Säure dargestellt.

Das Arsen wird in der Feuerwerkerei, in der Schrotfabrikation, und als Fliegengift angewendet.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Von einigen Chemikern wird ein Arsensuboxyd angenommen, welches den schwärzlichen Ueberzug des Arsens, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt gewesen, bilden würde.

Genauer gekannt sind aber nur nachstehende Oxyde des Arsens, welche beide wohl charakterisirte Säuren darstellen, nämlich:

		Arsen		Sauerstoff
AsO_3 =	Arsenige Säure	75	:	24
AsO_5 =	Arsensäure	75	:	40

Diese beiden Säuren sind der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch ihre Salze mit den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen isomorph sind, und das Arsen auch in seinen anderen Verbindungen, namentlich auch in den Volumverhältnissen derselben auffallende Analogien mit dem Phosphor zeigt, so wird es trotz seiner sonstigen mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften von den meisten Chemikern bei den Metalloiden abgehandelt, und zu diesen gezählt.

Arsenige Säure.

Syn. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.

Formel AsO_3. Aeq. 99. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75,75; Sauerstoff 24,25. Specif. Gew. der krystallisirten 3,69, der amorphen 3,7 bis 3,8.

Eigenschaften.

Die arsenige Säure krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen glänzenden Octaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, sie ist demnach dimorph. Im feingepulverten Zustande stellt sie ein schweres weisses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen arseniger Säure in einem an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen über der Lampe, so bildet sich im weiteren Theile des

Röhrchens, Fig. 119, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Fig. 119.

Die arsenige Säure bietet auch ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man sie längere Zeit bis nahe zu ihrer Verflüchtigungstemperatur, so wird sie amorph, und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Diese glasige oder amorphe arsenige Säure ist nämlich amorph, schmelzbar, und hat ein etwas höheres specifisches Gewicht, wie die krystillisirte arsenige Säure. Die glasige arsenige Säure erleidet an der Luft eine bemerkenswerthe Veränderung, sie wird allmählich undurchsichtig, weiss, porzellanartig, und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Uebergang von der amorphen in die krystallisirte Modification statt; er wird übrigens auch durch verschiedene Umstände veranlasst.

Die arsenige Säure ist nur schwierig in Wasser löslich, und die kaltgesättigte Lösung derselben enthält nicht mehr wie $^1/_{20}$ ihres Gewichtes arsenige Säure. Die Löslichkeit der beiden allotropischen Modificationen der arsenigen Säure: der glasartigen und krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige arsenige Säure löst sich nämlich schneller und in grösserer Menge in Wasser auf, wie die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser ist die arsenige Säure leichter löslich wie in reinem. Die glasartige Säure, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich die arsenige Säure als Salz mit Leichtigkeit auf.

Die wässrige Auflösung der arsenigen Säure zeigt nur schwach saure Reaction.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten, und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten Gifte. Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.

Beim Erhitzen mit Kohle wird die arsenige Säure leicht zu Arsen reducirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung der arsenigen Säure.

Bringt man nämlich in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens, Fig. 120 (a. f. S.), ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt darüber ein Kohlensplitterchen, *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann die arsenige Säure, so bildet sich, indem der Dampf der arsenigen Säure beim Durchgang durch die glühende Kohle reducirt wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit arseniger Säure wird letztere reducirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens

Fig 120.

entwickelt. Die arsenige Säure wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reducirende Agentien reducirt.

Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein grauer Ueberzug von Arsen.

Die arsenige Säure ist eine wohl charakterisirte Säure und bildet mit den Basen die arsenigsauren Salze.

Vorkommen. Vorkommen. Die arsenige Säure findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe.

Darstellung. Darstellung. Die arsenige Säure bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mässig concentrirte Salpetersäure. Sie wird aber im Grossen auf den sogenannten Arsenikhütten durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese, und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze gewonnen. Der Dampf der sich bei dem Röstprocess bildenden arsenigen Säure wird in eigenen gemauerten Canälen: den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und die so gewonnene arsenige Säure (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Die arsenige Säure findet eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen ihrer ausserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Sie dient zur Bereitung gewisser Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, sie wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medicin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Thiere, endlich als Conservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Thiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit arseniger Säure sind Eisenoxydhydrat und Bittererde die besten Gegengifte.

Arsensäure.

Syn. Arseniksäure.

Formel AsO_5. Aeq. 115. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65,22; Sauerstoff 34,78. Spec. Gew. 3,73.

Die Arsensäure stellt eine weisse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt, und noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und arsenige Säure zerfällt. Die Arsensäure ist in Wasser nur allmählich aber in grosser Menge löslich. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer, und setzt beim Verdunsten grosse farblose Krystalle eines Hydrates ab, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Eigenschaften.

Ihre Auflösungen werden durch schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt.

Die Arsensäure ist ebenfalls ein heftiges Gift, doch scheint die arsenige Säure noch energischer zu wirken. Sie ist eine starke Säure, und dreibasisch, d. h. 1 Aequivalent derselben sättigt in den neutralen Salzen 3 Aequivalente Basis; sie ist auch in ihren Verbindungen isomorph mit der Phosphorsäure.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht, wohl aber kommen arsensaure Salze vor, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält die Arsensäure durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Salpeteräure, oder Königswasser und Verdunsten der Lösung.

Arsen und Wasserstoff.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es ebenso viele Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen giebt, als Phosphorwasserstoffe bekannt sind; es sind aber bisher nur zwei dargestellt, von denen die eine fest und die andere gasförmig ist. Letztere ist allein für uns wichtig.

Arsenwasserstoffgas.

Formel AsH_3. Aeq. 78. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95,69; Wasserstoff 4,31. Specif. Gew. 2,69 (atmosph. Luft = 1).

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas von 2,69 specif. Gew. Bei — 30° C. und unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbar. Arsenwasserstoffgas.

Das Arsenwasserstoffgas ist in Wasser wenig löslich. Einige Zeit lang über Wasser abgesperrt, zersetzt es sich vollständig, und an der Wand des Gefässes scheidet sich fester Arsenwasserstoff ab.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas, und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und zu arseniger Säure.

Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen: ein sogenannter Arsenspiegel ab.

Von Chlorgas wird das Arsenwasserstoffgas augenblicklich zersetzt, und in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, scheidet es daraus metallisches Silber ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

Man erhält das Arsenwasserstoffgas rein durch Behandlung einer Legirung von Zinn oder Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es bildet sich aber stets, wenn Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, welche arsenige Säure, Arsensäure, oder überhaupt eine Sauerstoffverbindung des Arsens aufgelöst enthält, überall da, wo Zink und Wasser bei Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Arsens mit verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass in diesem Falle das Arsenwasserstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgase gemengt erhalten wird.

Auf dieser Bildungsweise des Arsenwasserstoffgases, sowie darauf, dass dieses Gas beim Glühen Arsen in einer Röhre abscheidet, und seine Flamme auf Porzellan Flecken von Arsen absetzt, fusst die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat. Die zweckmässigste Construction dieses Apparates ist die in Fig. 121 abgebildete.

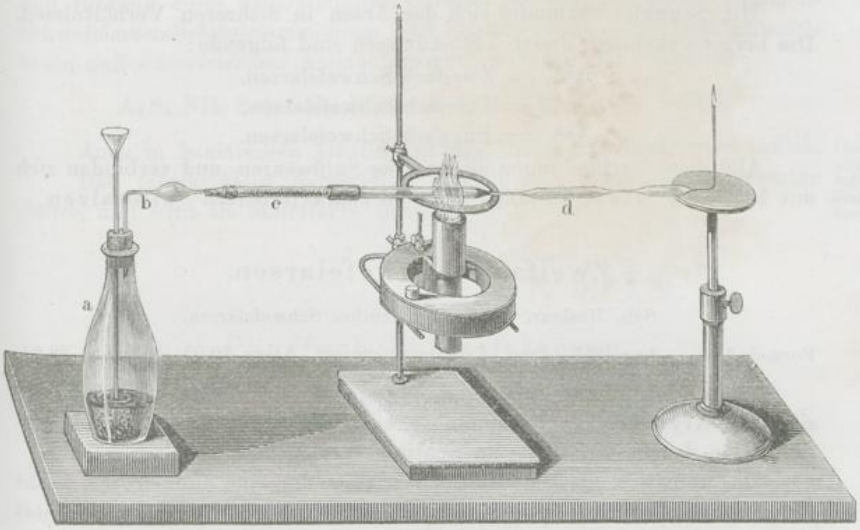
Marsh'scher Apparat.

a ist ein Kolben, in welchem sich Zink und Wasser befindet, *b c* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an verschiedenen Stellen verjüngte Glasröhre, die sogenannte Reductionsröhre, die in eine feine offene aufrecht stehende Spitze mündet.

Giesst man durch die Trichterröhre in den Kolben reine Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mässig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in den Kolben, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulich weisser Flamme, aus der sich weisse Nebel (von arseniger Säure) erheben. Hält man in die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergl., so schlagen sich darauf braunschwarze glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und unterchlorigsaurem Natron sich leicht auflösen.

Erhitzt man ferner einen Theil der Reductionsröhre, wie die Abbildung zeigt, mittelst einer doppelten Weingeist- oder Gaslampe zum

Fig. 121.



Glühen, so bildet sich vor der erhitzten Stelle der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so empfindlich, dass wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Volumenverhältnisse.

Die vollkommene Analogie, welche das Arsen in chemischer Beziehung mit dem Phosphor zeigt, lässt schliessen, dass auch die Volumenverhältnisse des Phosphorwasserstoffgases denen des Arsenwasserstoffgases entsprechen. Unter dieser Voraussetzung bestände 1 Volumen Arsenwasserstoffgas aus:

$1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff	0,1038
$\frac{1}{4}$ „ Arsendampf	2,5925
1 Volumen Arsenwasserstoff	2,6963

Hiermit stimmt das gefundene specif. Gewicht 2,69 überein.

Da aber die Formel des Arsenwasserstoffs AsH_3 ist, und 1 Aeq. H = 2 Vol. ist, so sind in einem Aequivalente Arsenwasserstoff 6 Vol. H und $4 \times \frac{1}{4} = 1$ Vol. Arsen enthalten, und das Aequivalentvolumen des Arsens ist = 1 Volumen, das des Arsenwasserstoffs = 4 Volumina.

3 Aeq. H = 6 Vol.	0,4152
1 „ As = 1 Vol.	10,3700
1 Aeq. AsH_3 = 4 Vol.	$\frac{10,7852}{4} = 2,6963.$

Arsen und Schwefel.

Arsensulfide.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in mehreren Verhältnissen. Die bisher gekannten dieser Verbindungen sind folgende:

AsS_2 = Zweifach-Schwefelarsen,
AsS_3 = Dreifach-Schwefelarsen,
AsS_5 = Fünffach-Schwefelarsen.

Sie sind alle starke Sulfosäuren.

Alle diese Verbindungen sind starke Sulfosäuren, und verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen.

Zweifach-Schwefelarsen.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.

Formel AsS_2. Aeq. 107. Proc. Zusammensetzung: Arsen 70,09; Schwefel 29,91.

Diese Verbindung kommt im Mineralreiche in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen vor, kann aber auch künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältnisse erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Schwefelarsen ist eine dunkelrothe, leicht schmelzbare Masse von glasig muschligem Bruche. An der Luft erhitzt verbrennt das Zweifach-Schwefelarsen zu schwefliger Säure und arseniger Säure. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Schwefelalkalimetallen (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelammonium), damit roth oder dunkelbraun gefärbte Sulfosalze bildend, welche durch Säuren unter Ausscheidung des Schwefelarsens zersetzt werden.

Das Realgar dient zur Bereitung des Weissfeuers.

Das im Grossen durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereitete Realgar enthält oft bedeutende Mengen arseniger Säure. Es wird als Farbe, und in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers angewendet.

Dreifach-Schwefelarsen.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.

Formel AsS_3. Aeq. 123. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60,97; Schwefel 39,03.

Auch diese Verbindung kommt im Mineralreiche in blättrigen, glänzenden Massen von sehr schön gelber Farbe als Auripigment vor, und kann durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile und durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das künstlich dargestellte bildet eine schön gelbe, schmelzbare, amorphe Masse von glasigem Bruche oder ein schönes citronengelbes Pulver. Erhitzt schmilzt es zu einem braunrothen Liquidum, welches noch stärker erhitzt sich verflüchtigt; es ist sonach sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure.

In Schwefelalkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen mit gelber Farbe zu Sulfosalzen löslich, die im festen Zustande gelb oder roth gefärbt sind, und durch Säuren unter Abscheidung des Schwefelarsens und Bildung eines Sauerstoffsalzes zersetzt werden. So giebt Dreifach-Schwefelarsen-Schwefelammonium und Schwefelsäure: Dreifach-Schwefelarsen und schwefelsaures Ammoniumoxyd, während SH entweicht:

$$AsS_3, NH_4S + SO_3, HO = AsS_3 + NH_4O, SO_3 + HS$$

Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich. Das fabrikmässig dargestellte Auripigment enthält stets arsenige Säure, und wird als Malerfarbe benutzt.

Das Auripigment wird als Malerfarbe benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen.

Arsenpersulfid, Arseniksulfid.

Formel AsS_5. Aeq. 155. Proc. Zusammensetzung: Arsen 48,38; Schwefel 51,62.

Diese der Arsensäure correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas, wobei das arsensaure Kali in Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelkalium übergeführt wird:

$$(KO, AsO_5 + 6HS = 6HO + KS, AsS_5)$$

und Fällung der Lösung des letzteren durch Chlorwasserstoffsäure:

$$(KS, AsS_5 + HCl = KCl + HS + AsS_5).$$

Den Niederschlag, der in einer mit Salzsäure versetzten Auflösung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entsteht, hielt man früher ebenfalls für Fünffach-Schwefelarsen; nach neueren Untersuchungen scheint es jedoch, als ob er nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel wäre.

Die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelarsens sind denen des Dreifach-Schwefelarsens sehr ähnlich.

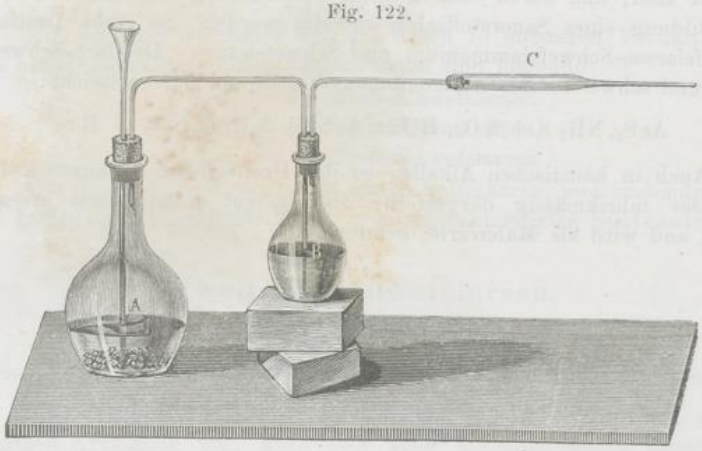
Es findet keine Anwendung.

Die Sulfide des Arsens werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda reducirt. Die Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens beruht darauf.

Sämmtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reducirt. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt. Die Reduction erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird. Den dazu dienenden Apparat versinnlicht Fig. 122 (a. f. S.).

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlensäuregas entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure

Fig. 122.



streicht, getrocknet, und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 123 besonders abgebildet ist. Bei *dc* befindet sich das

Fig. 123.

Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reductionsröhre sammt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Spiritusflamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mässigem Strome entwickelt werden muss, erhitzt man die Stelle *c* der Röhre mittelst einer Lampe zum Glühen, und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann sofort bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Theil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht, und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Dieses Verfahren ist von Fresenius und v. Babo angegeben.

Arsen und Chlor.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Arsens mit Chlor; sie ist der arsenigen Säure proportional zusammengesetzt.

Chlorarsen.

Formel $AsCl_3$. Aeq. 181,5. Proc. Zusammensetzung: Arsen 41,32; Chlor 58,68. Specif. Gew. des Dampfes 6,3 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Das Chlorarsen ist eine wasserklare, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 132° C. siedet und einen Dampf von

6,3 specif. Gewicht bildet. Mit viel Wasser setzt sich das Chlorarsen in arsenige Säure und Chlorwasserstoff um:

$$AsCl_3 + 3HO = AsO_3 + 3HCl.$$

Es ist sehr giftig.

Das Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgas und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf arsenige oder Arsensäure, endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium, oder mit rauchender Salzsäure erhitzt.

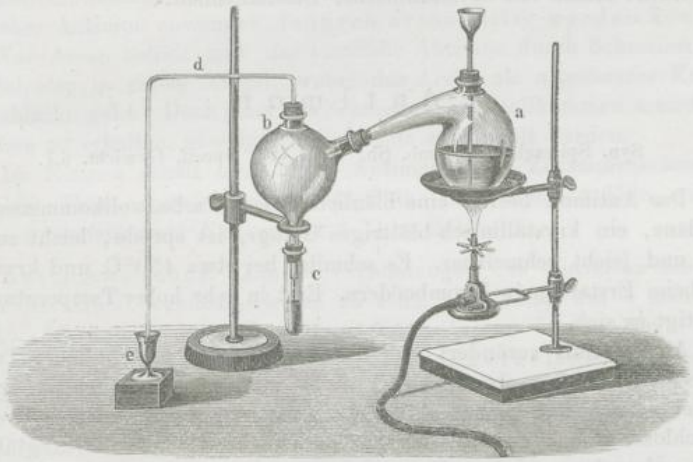
Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Es dient dazu der in Fig. 124 abgebildete Apparat.

a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure

Fig. 124.



allmählich eingegossen. *b* ist ein sogenannter Spitzballon, dessen unteres Ende mittelst eines durchbohrten Korks an eine Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäss *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und selbe im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Theil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefässe befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Das Arsen lässt sich dann hier und in der Proberöhre durch Schwefelwasserstoff, das Marsh'sche Verfahren etc., leicht nachweisen und man kann diese Methode vorzugsweise dann anwenden, wenn die arsenige

Säure mit organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

Ein Volumen Arsenchlorürdampf enthält:

$^1/_4$ Vol. Arsendampf	2,5925
$1^1/_2$ „ Chlorgas	3,6600
1 Vol. Arsenchlorür	6,2525

womit die gefundene Zahl 6,3 sehr gut stimmt.

In einem Aequivalente Arsenchlorür, $AsCl_3$ sind demnach enthalten:

1 Aeq. Arsen = 1 Vol.	10,3700
3 „ Chlor = 6 „	14,6400
1 Aeq. $AsCl_3$ = 4 Vol.	$\frac{25,0100}{4} = 6,2525$

Jodarsen.

Jodarsen.

Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: AsJ_3, ist eine feste, ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.

Antimon.

Syn. Spiessglanz. Symb. Sb. Aeq. 122. Specif. Gewicht. 6,7.

Eigenschaften.

Das Antimon besitzt eine bläulich weisse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt bei etwa 450° C. und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich.

An der Luft verändert sich das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weisser, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene rothglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weisses unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung zu Chlorür oder Chlorid, gelöst.

Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Antimonchlorid.

In seinen Verbindungen bietet das Antimon so grosse Uebereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dass es trotz seines in physikalischer Beziehung vollkommen metallähnlichen Charakters, mit

den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, und daher auch zu dieser gestellt wird.

Vorkommen. Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel gebunden und an Sauerstoff. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen wird weiter unten die Rede sein. Vorkommen.

Gewinnung. Das Antimon wird hüttenmännisch dargestellt. Die wesentlichen Momente des Verfahrens sind folgende: Gewinnung.

Das Grauspiessglanzerz, das gewöhnlichste Antimonerz, wird aus dem Gestein ausgeschmolzen, hierauf geröstet, wobei aller Schwefel des Schwefelantimons verbrennt und das Antimon oxydirt wird, und dann das so geröstete Erz in mässiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als Regulus ausscheidet.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Dass das käufliche Antimon gewöhnlich Arsen enthält, ist insofern wichtig zu wissen, als das Antimon zur Bereitung mancher als Arzneimittel wichtiger Antimonverbindungen und Antimonpräparate dient, und selbe, wenn man käufliches Antimon anwendet, dadurch arsenhaltig werden können. Das käufliche Antimon ist meist arsenhaltig.

Von Arsen befreit man das käufliche Antimon durch Schmelzen mit $^1/_{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kali in die Schlacke geht. Doch muss das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Schwefelantimon, 42 Thln. Eisenfeile, 10 Thln. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und 2 Thln. Holzkohle.

Geschichtliches. Einige Verbindungen des Antimons scheinen schon den Alten bekannt gewesen zu sein. Das Metall wurde aber erst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Seine Verbindungen haben vorzüglich Proust und Berzelius näher kennen gelehrt. Geschichtliches.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man nimmt zwei eigenthümliche Oxydationsstufen des Antimons an. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Antimon	Sauerstoff
SbO_3 = Antimonoxyd	122 :	24
SbO_5 = Antimonsäure	122 :	40.

Das erste dieser Oxyde ist eine schwache Base, das zweite eine Säure. Beide sind durch Kohle und Wasserstoff leicht reducirbar.

Eine früher angenommene Oxydationsstufe, SbO_4, wird gegenwärtig als eine Verbindung der beiden obigen, als antimonsaures Antimonoxyd: $SbO_3, SbO_5 = 2\,(SbO_4)$, fast allgemein betrachtet.

Antimonoxyd.

Formel $Sb O_3$. Aeq. 146. Proc. Zusammensetzung: Antimon 83,56, Sauerstoff 16,44.

Eigenschaften.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüthe und Antimonocker theils in wohlausgebildeten glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems von weisser bis gelblich-grauer Farbe, oder auch als erdiger amorpher Ueberzug anderer Antimonerze.

Auch künstlich lässt es sich krystallisirt erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Octaëdern, es ist demnach dimorph. Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weissen Dämpfe des gebildeten Antimonoxyds zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiessglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natron erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes weisses Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in antimonsaures Antimonoxyd, welches nicht flüchtig ist; es kann daher das Antimonoxyd nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist das Antimonoxyd nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd und seine Salze wirken bei innerlichem Gebrauche brechenerregend.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis, und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermassen als Säure und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen sind giftig, und wirken brechenerregend.

Antimonsäure.

Formel $Sb O_5$. Aeq. 162. Proc. Zusammensetzung: Antimon 75,31; Sauerstoff 24,69.

Eigenschaften.

Man erhält die Antimonsäure durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure oder Königswasser, oder durch Zersetzung von Antimonchlorid mit Wasser: ($Sb Cl_5 + 5 HO = 5 H Cl + Sb O_5$), als Antimonsäurehydrat nach der Formel $Sb O_5, HO$ zusammengesetzt.

Das Antimonsäurehydrat ist ein weisses, in Wasser kaum in Spuren lösliches geschmackloses Pulver, welches aber Lackmus röthet. Auch in anderen Säuren ist es nicht, oder nur sehr wenig löslich.

Erhitzt verliert das Antimonsäurehydrat sein Wasser leicht, und verwandelt sich in wasserfreie Antimonsäure, welche ein blass citronengelbes beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt, welches in Wasser und Säuren ebenfalls nicht oder nur schwierig löslich ist. Geglüht entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd, ein weisses, unschmelzbares Pulver.

Die Antimonsäure ist eine schwache Säure und löst sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge auf.

Antimon und Wasserstoff.

Es ist eine Verbindung des Antimons mit Wasserstoff bekannt, welche die grösste Analogie mit dem Arsenwasserstoffgas darbietet, das

Antimonwasserstoffgas.

Formel SbH_3. Aeq. 125. Proc. Zusammensetzung: Antimon 97,60; Wasserstoff 2,40.

Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, angezündet, mit grünlichweisser Flamme, aus der sich ein weisser Rauch erhebt, verbrennend.

Analogien desselben mit dem Arsenwasserstoffgase.

Seine Bildungsweisen und sein Verhalten sind ganz denen des Arsenwasserstoffs analog. Wird Zink mit einer verdünnten Säure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porzellan schwarze Flecken von Antimon ab, und durch eine an einer Stelle glühende Röhre geleitet, zerfällt es in Wasserstoff und in Antimon, welches sich als glänzender Metallspiegel in der Röhre abscheidet.

Antimonsauerstoffverbindungen geben daher im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer geeigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äusseres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber: $SbAg_3$, aus.

Antimon und Schwefel.

Auch die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind seinen Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Die Schwefelverbindungen des Antimons sind ebenfalls Sulfosäuren.

SbS_3 = Antimonsulfür,

SbS_3 = Antimonsulfid.

Beide Verbindungen sind Sulfosäuren, und lösen sich als Sulfosalze in Schwefelalkalien auf.

Antimonsulfür.

Formel SbS_3. Aeq. 170. Proc. Zusammensetzung: Antimon 71,80; Schwefel 28,20. Specif. Gewicht 4,6 bis 4,7.

Grauspiessglanzerz.

Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blättrige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein etwas geringeres specifisches Gewicht zeigt, und Nichtleiter der Elektricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in schweflige Säure und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Theile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiessglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiessglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige braune bis hyacinthrothe Masse darstellt. Eine ähnliche Verbindung kommt ferner im Mineralreiche als Rothspiessglanzerz in rothen Krystallen nach der Formel SbO_3, $2\,SbS_3$ zusammengesetzt, vor.

Spiessglanzglas.

Hepar, Crocus Antimonii.

Hepar und *Crocus Antimonii* sind obsolete pharmaceutische Präparate, die ebenfalls Oxysulfurete des Antimons, d. h. Verbindungen von Antimonsulfür mit Antimonoxyd sind. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd ist der Kermes oder Mineralkermes der Pharmacie, ein dunkelrothes Pulver.

Mineralkermes.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, reducirt. Das Antimonsulfür lässt sich künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittelst Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangerother Niederschlag.

Das käufliche Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) ist beinahe immer arsenhaltig. Es werden daher die aus solchem Schwefelantimon dargestellten Präparate meist auch arsenhaltig.

Schwefelantimon bildet einen Bestandtheil sehr zahlreicher Mineralien, in denen es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist.

Schwefelantimonhaltige Mineralien.

So kommt es mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit vor, desgleichen als Boulangerit, Geokronit und Kilbrikenit.

Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit.

Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz.

Mit Schwefelblei das dunkle Rothgültigerz, Schwarzgültigerz, den Miargyrit.

Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglaserz.

Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, den Polybasit.

Mit Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelkupfer, Schwefelarsen, die sogenannten Fahlerze.

Antimonsulfid.

Fünffach-Schwefelantimon. Goldschwefel. *Sulfur auratum.*

Formel SbS_5. Aeq. 202. Proc. Zusammensetzung: Antimon 60,39. Schwefel 39,61.

Das Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid erhält man durch Fällung des Antimonchlorids mit Schwefelwasserstoff, oder durch Behandlung des Antimonsulfid-Schwefelnatriums mit einer Säure als schön orangerothes Pulver. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Schwefel und Antimonsulfür. Seine übrigen Eigenschaften sind denen des Antimonsulfürs analog.

Das Antimonsulfid ist ein vielfach angewendetes Arzneimittel. Es führt in der Medicin und Pharmacie den Namen Goldschwefel oder *Sulfur auratum Antimonii.* Es ist eine wohlcharakterisirte Sulfosäure, und verbindet sich mit Sulfobasen zu Sulfosalzen. Goldschwefel. Sulfur auratum Antimonii.

Antimon und Chlor.

Man unterscheidet zwei den Oxyden proportionale Verbindungen:

$SbCl_3$ = Antimonchlorür,
$SbCl_5$ = Antimonchlorid.

Antimonchlorür.

Formel $SbCl_3$. Aeq. 228,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 53,39; Chlor 46,61.

Das Antimonchlorür oder Dreifach-Chlorantimon stellt eine weisse, krystallinische, butterartige, bei 72° C. schmelzende und bei 230° C. siedende Masse dar, welche ihrer Consistenz wegen von den älteren Chemikern Antimonbutter, *Butyrum Antimonii*, genannt wurde. Antimonchlorür führte bei den älteren Chemikern die Bezeichnung Antimonbutter: Butyrum Antimonii.

An der Luft zerfliesst es zu einer trüben Flüssigkeit; mit viel Wasser aber zusammengebracht, wird es unter Abscheidung eines weissen Niederschlags zersetzt, der unter dem Namen Algarothpulver früher in der Medicin Anwendung fand, und eine Verbindung von Antimonoxyd Algarothpulver.

mit Antimonchlorür ist. Seine Formel ist: $SbCl_3$, $5\,SbO_3$. Wenn man das Antimonchlorür vor dem Vermischen mit Wasser mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure, oder auch mit Salzsäure versetzt, so kann es mit viel Wasser vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Das Antimonchlorür ist ein in der Chirurgie angewandtes Aetzmittel.

Das Antimonchlorür wirkt sehr ätzend, man wendet es daher in der Medicin als Aetzmittel, und seine Auflösung zum Bronciren des Eisens an.

Man erhält das Antimonchlorür durch Einwirkung von Chlor auf überschüssig vorhandenes Antimon; am einfachsten aber durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Antimon und 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes der abgedampften Lösung.

Antimonchlorid.

Formel $SbCl_5$. Aeq. 299,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 40,41; Chlor 59,59.

Antimonchlorid.

Das Antimonchlorid ist eine farblose, schwere, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von schwach saurem Geruche, beim Erhitzen Chlor abgebend, und sich in Antimonchlorür verwandelnd. Auch an andere Stoffe, namentlich organische, giebt es leicht einen Theil seines Chlors ab. Mit Wasser zerfällt es unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Antimonsäure: ($SbCl_5 + 5\,HO = 5\,HCl + SbO_5$).

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Ueberschuss des letzteren. Antimon als Pulver in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid.

Antimon und Arsen.

Kommt im Mineralreiche in der Verbindung $SbAs_3$, dem Arsenik-Antimon, vor.

Bor.

Symbol B. Aeq. 11. Specif. Gewicht 2,68.

Bietet ein prägnantes Beispiel der Allotropie dar.

Das Bor bietet ebenfalls ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar. Man kann es nämlich in drei von einander nicht unwesentlich verschiedenen Zuständen erhalten: als krystallisirtes, als graphitartiges und als amorphes Bor.

1. Krystallisirtes Bor. Es ist noch nicht gelungen, das krystallisirte Bor vollkommen chemisch rein zu erhalten. So wie man es bis-

her erhielt, bildet es bald dunkelgranatrothe, bald honiggelbe oder lichthyacinthrothe, bald endlich auch wohl vollkommen farblose Krystalle, deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade, und deshalb zeigen sie, obgleich im Allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei sehr beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und grösser wie die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant gleich. Das krystallisirte Bor widersteht bei starkem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Im Chlorgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor; in Stickoxydgas erhitzt verbrennt es als amorphes Bor ebenfalls mit blendender Feuererscheinung zu Borsäure und Stickstoffbor.

Säuren wirken auf Bor weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rothgluth aufgelöst. Amorphes Bor in Wasserdampf geglüht, entwickelt Wasserstoff und verwandelt sich in Borsäure; im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt liefert es Schwefelbor und Wasserstoff.

Auf Chlormetalle wirkt das Bor in hoher Temperatur reducirend, es wird Chlorbor gebildet, und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die das Bor begleitenden Substanzen, die davon bisher nicht vollständig getrennt werden konnten, sind Kohlenstoff, der im krystallisirten Zustande: als Diamant, beigemengt ist, und Aluminium. Es ist wohl möglich, dass man durch die Entdeckung des krystallisirten Bors der künstlichen Darstellung des Diamants um einen Schritt näher gerückt ist.

2. Graphitartiges Bor. Bildet graphitähnliche, hexagonale, zuweilen etwas röthliche Blättchen vom Glanze des Diamants, aber vollkommen undurchsichtig.

3. Amorphes Bor. Hell chokaladefarbenes Pulver, ohne Spur von Krystallisation; in der Rothgluth bei Ausschluss des Sauerstoffs unschmelzbar; an der Luft erhitzt sehr leicht und mit grossem Glanze verbrennend, während das krystallisirte und graphitartige Bor selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, sich nur oberflächlich oxydiren. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reductionsmittel.

Die durch ein Knallgasgebläse hervorgebrachte Hitze ist nicht hinreichend das Bor zu schmelzen.

Vorkommen.

Vorkommen. Freies Bor ist in der Natur bisher noch nicht gefunden. Die in der Natur vorkommende Verbindung des Bors ist die Borsäure.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Bor erhält man durch Einwirkung von Aluminium auf Borsäure in einem Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse wird nacheinander mit Natronlauge, kochender Salzsäure und endlich einer Mischung von Salpetersäure und Flusssäure behandelt, um Aluminium, Eisen und Silicium zu entfernen. Einen Theil des Bors erhält man dabei immer als graphitartiges. Das krystallisirte Bor erhält man auch aus dem amorphen, durch Glühen von amorphem Bor mit Aluminium und Auflösen des dann ganz mit Borkrystallen durchsetzten Aluminiums in Salzsäure, wobei die Borkrystalle zurückbleiben. Das graphitartige Bor erhält man durch Behandlung von Fluorborkalium mit Aluminum unter Zusatz von einem Flussmittel und Auflösen des gebildeten Bor-Aluminiums in Salzsäure; ausserdem als Nebenproduct bei der Darstellung des krystallisirten. Das amorphe Bor bildet sich bei der Darstellung des krystallisirten neben diesem oder durch Glühen eines Gemenges von Borsäure, Natrium und Kochsalz. Ausserdem wird es auch durch Glühen von entwässertem Borax mit amorphem Phosphor gebildet. Gay-Lussac und Thénard erhielten es durch Erhitzen von Borsäure mit Kalium:

$$BO_3 + 3K = 3KO + B.$$

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Déville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten.

Bor und Sauerstoff.

Bor und Sauerstoff.

Man kennt bisher nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff: die Borsäure. Ueber die Zusammensetzung dieses Oxydes, so wie überhaupt über das Aequivalent des Bors herrscht noch grosse Unsicherheit, und hat man der Borsäure die Formeln BO_2, BO_3 und B_2O_6 gegeben. Wir halten vorläufig an der Formel BO_3 fest, da diese Formel mit den übrigen Borverbindungen noch am besten im Einklange steht und auch durch neuere Versuche über die specifische Wärme des Bors gestützt wird.

Borsäure.

Formel BO_3. Aeq. 35. Krystallisirt: BO_3, 3 HO. Proc. Zusammensetzung: Bor 31,43; Sauerstoff 68,57.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle

dar, von schwach bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst in ihrem Krystallwasser, dann entweicht dieses (43,6 Proc.), und es bildet dann die geschmolzene Masse eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem farblosen, durchsichtigen, sehr harten Glase erstarrt, welches allmählich Risse bekommt und zerspringt. Die wasserfreie Borsäure schmilzt erst in der Rothglühhitze, verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze und treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Wenn sie aber mit Wasser längere Zeit gekocht wird, so verflüchtigt sich ein Theil derselben mit den Wasserdämpfen. Wird wasserfreie Borsäure längere Zeit an der Luft liegen gelassen, so wird sie undurchsichtig, weiss, zerfällt zu Pulver und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäurehydrat.

Sie schmilzt zu einem Glase und verflüchtigt sich erst in der Weissglühhitze.

Die Borsäure ist in Wasser ziemlich schwierig löslich, und eine kochendheiss gesättigte Lösung derselben setzt beim Erkalten $^2/_3$ der gelösten Säure in Krystallen wieder ab. Ihre Auflösung röthet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaction, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt lässt, ist ausserordentlich empfindlich, und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken. Auch in Weingeist ist die Borsäure löslich. Die weingeistige Lösung der Borsäure brennt mit charakteristischer, intensiv grüner Flamme, oder was dasselbe ist, Borsäure ertheilt der Flamme des Weingeistes eine grüne Färbung. Auch diese Reaction ist sehr empfindlich.

Ihre Auflösung röthet Lackmus und bräunt Curcumapapier.

Ihre weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme.

Die Borsäure ist an und für sich eine schwache Säure; allein wegen ihrer Feuerbeständigkeit treibt sie beim Erhitzen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus, wenn dieselben flüchtiger sind.

Die borsauren Salze sind meist schwierig auflöslich. Alle sind aber leicht schmelzbar, und befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man gewisse borsaure Salze (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

Alle borsauren Salze sind Flussmittel.

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur theils als freie Borsäure, theils an Basen gebunden. Von den in der Natur vorkommenden Salzen der Borsäure ist das borsaure Natron noch am häufigsten vorkommend. Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane, mehreren heissen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen im Toscanischen in den sogenannten Maremme di Toscana. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei *Monte Cerboli*, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen *Fumarole*. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen.

Vorkommen.

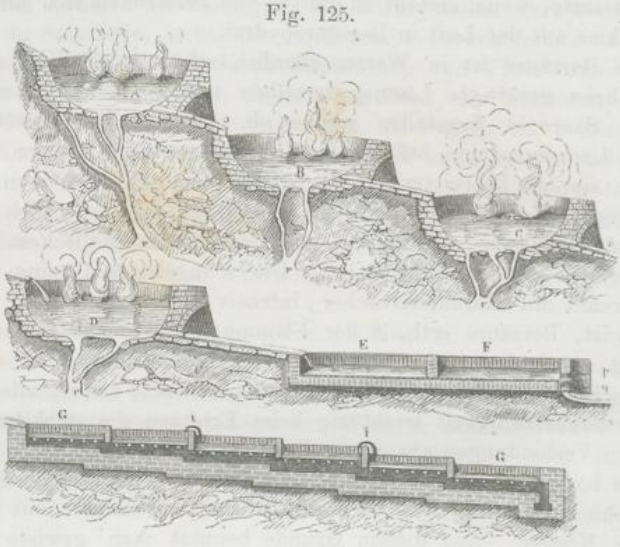
Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedendheiss gesättigten Lösung von borsaurem Natron

Darstellung.

mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren der rohen käuflichen toscanischen Borsäure aus kochender verdünnter Schwefelsäure kann man reine Borsäure gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmässig in Toscana gewonnen, indem man die Fumarolendämpfe in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lange andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich im Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Borsäure.

Diese Gewinnung im Grossen versinnlicht Fig. 125.

Fig. 125.



Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte Tümpel: Lagoni *A*, *B*, *C*, in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes, *B* und *C* abgelassen, während *A* wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen *G G* geleitet, und hier bis zur Krystallisation concentrirt; dies geschieht ebenfalls durch die heissen Dampfstrahlen der Fumarole.

Bor und Stickstoff.

Bor und Stickstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit dem Stickstoff bekannt, der

Borstickstoff.

Formel BN. Aeq. 25. Proc. Zusammensetzung: Bor 43,76; Stickstoff 56,34.

Eigenschaften und Darstellung.

Eigenschaften und Darstellung. Leichtes, weisses, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd,

unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln aus dem Borstickstoff in der Glühhitze Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Borsäure:

$$NB + 3HO = BO_3 + NH_3.$$

Im reinen Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlich-weissem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlich-weisser Flamme zu Borsäure.

Man erhält den Borstickstoff durch Glühen von wasserfreiem borsaurem Natron mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel, und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Es entsteht bei dieser Operation Borstickstoff, Chlornatrium, Wasser und Borsäure:

$$NaO, 2BO_3 + NH_4Cl = BN + 4HO + NaCl + BO_3.$$

Borstickstoff bildet sich auch direct durch Einwirkung atmosphärischer Luft oder von Stickstoff auf Bor bei hoher Temperatur, — durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei Rothgluth, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks entweicht, und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff.

Bor und Schwefel.

Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt in Schwefeldampf mit rothem Lichte zu Schwefelbor, welches bisher noch nicht rein erhalten werden konnte. Auch beim Glühen des Bors im Schwefelwasserstoffgas bildet sich Schwefelbor. Bor und Schwefel.

Bor und Chlor.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit Chlor bekannt, das Bor und Chlor.

Chlorbor.

Formel BCl_3. Aeq. 117,5. Proc. Zusammensetzung: Bor 9,28; Chlor 90,72. Specif. Gewicht 4,035 (Atmosph. Luft = 1).

Farbloses, an der Luft dicke weisse Dämpfe bildendes, stechend-sauer riechendes Gas, welches sich in Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und Borsäure verwandelt (daher das Rauchen an der Luft) und durch Abkühlung sich zu einer farblosen, leicht beweglichen bei + 17° C. siedenden Flüssigkeit verdichten lässt. Mit wenig Wasser scheint es übrigens auch ein festes Hydrat bilden zu können. Eigenschaften, Darstellung und Volumenverhältnisse.

Man erhält das Chlorbor durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Borsäure und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas. Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor in hoher Temperatur wird es gebildet.

1 Vol. des Gases enthält $1^1/_2$ Vol. Chlor.

1 Vol.	Chlorbor wägt	4,035
$1^1/_2$ „	Chlor davon abgezogen . .	3,660
	bleibt zurück	0,375,

welche Zahl das Gewicht des Bors, als Bordampf gedacht, ausdrückt, welches in 1 Vol. Chlorbor enthalten ist. Man hat Grund, anzunehmen, dass dieses Gewicht $^1/_4$ Vol. entspricht. Ist die Annahme richtig, so besteht ein Aequivalent Chlorborgas aus:

BCl_3,

Chlor 3 Aeq.	= 6 Vol.	14,640	
Bor 1 „	= 1 „	1,400	
BCl_3	4 Vol. . . .	$\frac{16,040}{4}$	= 4,01.

Bor und Brom.

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung: BBr_3.

Bor und Fluor.

Bor und Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Fluorbor.

Formel BFl_3. Aeq. 68. Proc. Zusammensetzung: Bor 16,2; Fluor 83,8. Specif. Gewicht 2,37 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften und Darstellung.

Eigenschaften und Darstellung. Farbloses Gas von erstickendem Geruch und stark saurem Geschmack, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossend, welche davon herrühren, dass das Fluorbor mit grosser Begierde aus der Luft Wasser anzieht. Wasser löst sein 700 bis 800faches Volumen Fluorborgas auf. Die verdünnte Lösung des Gases in Wasser zersetzt sich in Borsäure und eine besondere Säure: die Borfluorwasserstoffsäure, welche wenig gekannt, wahrscheinlich aber der Kieserfluorwasserstoffsäure analog ist.

Das Fluorborgas erhält man durch sehr starkes Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure:

$$2BO_3 + 3CaFl = BFl_3 + (CaO, BO_3).$$

Eine concentrirte wässrige Lösung des Fluorbors gewinnt man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges aus gleichen Theilen Flussspath und Borax mit concentrirter Schwefelsäure.

Auch die Volumenverhältnisse dieser Verbindung stimmen mit jenen des Chlorbors überein.

Silicium.

(Kiesel.)

Symbol Si. Aeq. 14. Specif. Gewicht 2,490.

Das Silicium kann in zwei allotropischen Modificationen erhalten werden, als krystallisirtes und als amorphes Silicium.

1. Krystallisirtes Silicium. Grössere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und Hohofen-Graphit, oder lange sechsseitige Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern sind, fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend. Die Nadeln des Siliciums sind dunkeleisengrau, im reflectirten Lichte röthlich, und irisirend wie Eisenglanz. Krystallisirtes Silicium.

Das Silicium ist härter als Glas, zeigt ein specifisches Gewicht von 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissgluth schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlensaurem Kali zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Kieselsäure. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, und beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Auch im geschmolzenen Aluminium und geschmolzenen Zink ist es löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in Krystallen ab. Im Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt das krystallisirte Silicium vollständig zu liquidem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgas geglüht, geht es in Kieselsäure über.

2. Amorphes Silicium. Dunkelbraunes, die Finger stark beschmutzendes Pulver. Nichtleiter der Elektricität, löslich in Flusssäure und beim Erhitzen in atmosphärischer Luft oder im Sauerstoffgase sich leicht entzündend und theilweise zu weisser Kieselsäure verbrennend. — Wird dagegen das amorphe Silicium bei Luftabschluss geglüht, so wird es unlöslich in Flusssäure und verbrennt auch beim stärksten Glühen im Sauerstoffgase nicht mehr. Durch die Hitze des galvanischen Stroms schmilzt es zu einer Kugel, welche Glas ritzt. Amorphes Silicium.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen; wir werden dieses Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Darstellung.

Darstellung. Das krystallisirte Silicium erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium und dem 20 bis 40fachen Gewichte wohl getrockneten Fluorkieselnatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Die geschmolzene Masse enthält eine Verbindung von Aluminium und Silicium, und darin in grosser Menge eingeschlossen Krystalle von Silicium; durch Behandlung mit Salz- und Flusssäure zieht man Aluminium und Silicium, durch Salpetersäure etwa vorhandenes Blei (aus dem Zink) aus, — ferner indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitet; oder endlich und zwar am leichtesten durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Fluorkieselkalium, Natrium und Zink. Das amorphe Silicium erhält man durch Einwirkung von Kalium auf Fluorkieselkalium. Die Theorie des Vorganges ist durch nachstehendes Schema erläutert:

Fluorkieselkalium	Fluorkalium	Fluorkalium
	Fluor	Fluorkalium
	Kiesel	Silicium
Kalium		

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

Silicium und Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Siliciums genauer gekannt, nämlich:

		Silicium	Sauerstoff
SiO =	Siliciumoxyd . .	14	8
SiO_2 =	Siliciumsäure . .	14	16

Siliciumoxyd.

Dasselbe ist nur als Hydrat bekannt.

Formel SiO. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung des wasserfreien Siliciumoxyds: Silicium 6,39. Sauerstoff 36,1.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser, leichter, voluminöser, pulverförmiger Körper, der bis auf 300° C. erhitzt werden kann, ohne sein Hydratwasser zu verlieren, stärker erhitzt aber unter Entwickelung von sich entzündendem Wasserstoffgas zu Silicium- oder Kieselsäure verbrennt.

Das Siliciumoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich, scheint sich damit aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure umzusetzen. Von Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwickelung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kali gelöst, von Säuren aber, mit Ausnahme der Flusssäure, wird es nicht angegriffen. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung zu Kieselsäure.

Das Siliciumoxydhydrat ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem es grosse Neigung besitzt, anderen Oxyden den Sauerstoff zu entziehen und sich in Kieselsäure zu verwandeln. So reducirt es Gold, Silber, Palladium aus ihren Auflösungen, Selen aus seleniger Säure, Tellur aus telluriger und Schwefel aus schwefliger Säure.

Vorkommen. Das Siliciumoxyd ist bisher in der Natur noch nicht aufgefunden, doch hat man es in neuester Zeit im Rückstand von der Auflösung des Roheisens in Salzsäure nachgewiesen, wobei es sich aus dem im Roheisen enthaltenen Siliciumeisen bildet. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Siliciumoxydhydrat durch Zersetzung des Siliciumchlorürs mit Wasser, welche nach folgender Formelgleichung vor sich geht: Darstellung.

$$SiCl + HO = SiO + HCl.$$

Stellt man eine kleine Schale mit Siliciumchlorür über eine Wasserflasche und überdeckt beide mit einer Glocke, so ist das Chlorür nach kurzer Zeit verschwunden und die Wasserflasche mit einer dicken Rinde von Oxyd bedeckt.

Der gefundene Wassergehalt des Siliciumoxydhydrats lässt sich nicht auf eine einfache Formel beziehen.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselerde. Formel SiO_2. Aeq. 30. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46,66; Sauerstoff 53,34. Specif. Gewicht des Bergkrystalls 2,6 (Wasser = 1).

Die Kieselsäure stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselsäure.

1. Krystallisirte Kieselsäure. Die reinste krystallisirte Kieselsäure ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grosse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform, ein reguläres sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist. Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Oefen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht angegriffen, von letzterer Krystallisirte Kieselsäure. Bergkrystall.

aber ziemlich lebhaft. Auch caustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Amorphe Kieselsäure. Opal.

2. Amorphe Kieselsäure. Diese Modification findet sich im Mineralreiche als Opal, ein derbes, glasartiges, halbdurchsichtiges oder durchscheinendes Mineral von Glasglanz und sehr verschiedener Farbe. Die künstlich bereitete amorphe Kieselsäure stellt ein weisses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, welches durch Glühen eine grosse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselsäure von der krystallisirten dadurch, dass erstere von wässrigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist.

Beide Modificationen der Kieselsäure schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Kieselsäurehydrat.

Kieselsäurehydrat. Die Kieselsäure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu den kieselsauren Salzen, von denen die kieselsauren Alkalien allein in Wasser löslich sind. Versetzt man die concentrirte wässrige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese Gallerte ist Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen sein Hydratwasser vollständig verliert und sich in amorphe Kieselsäure verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man gallertige Kieselsäure, d. h. Kieselsäurehydrat. Aus der Löslichkeit des Kieselsäurehydrats in Wasser erklärt sich vielleicht das Gelöstsein der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heissen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters.

Lösliche Kieselerde.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässriger Lösung als lösliche Kieselerde gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag, und das Kieselsäurehydrat bleibt gelöst. Diese Lösung enthält aber ausserdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt man dieselbe in ein Gefäss, dessen Boden aus einer Scheidewand von vegetabilischem Pergament (Pergamentpapier) besteht, und senkt dieses Gefäss so weit in ein grösseres mit destillirtem Wasser gefülltes, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen in gleichem Niveau steht, so geht allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand, die Kieselsäure bleibt aber in Wasser gelöst zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kieselerde aber so gut wie keines. Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, dass gewisse, namentlich aber krystallisirbare Stoffe ein grosses, amorphe, gallertige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und

letztere Colloidsubstanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen Osmose. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwerthung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Substanzen (Colloidsubstanzen) trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Die wässrige Lösung des Kieselsäurehydrats röthet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos, und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Zusatz von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen. Einmal ausgeschieden, ist das Kieselerdehydrat in Wasser nicht mehr löslich. Zur Trockne abgedampft hinterlässt die Lösung eine glasige in Wasser unlösliche Masse.

Die Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure, ihrer Feuerbeständigkeit wegen aber treibt sie in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus, und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Silicate; sie gehören zu den verbreitetsten Mineralien.

Die Salze der Kieselsäure sind einbasisch und kommen in der Natur im Mineralreiche in Gestalt der sogenannten Silicate sehr häufig vor. In diesen Silicaten scheint die Kieselsäure auf verschiedene Weise gebunden zu sein, indem nämlich viele dieser Silicate auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silicats durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt.

Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silicate zerlegt, indem sich Silico-Fluorwasserstoff und Wasser bildet. Es beruht hierauf das Aetzen des Glases durch Flusssäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Kieselsäure gehört zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde, und findet sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, bestehen zum grössten Theile aus Kieselsäure oder aus Silicaten. Krystallisirte Kieselsäure findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, — die amorphe im Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, Kieselsinter und Kieselguhr. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen, sind u. a. Feldspath, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Die Kieselsäure ist ferner ein Bestandtheil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geiser auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kieselsinter, bilden. Erwähnenswerth ist ferner

Im Mineralreiche bildet sie zahlreiche Mineralien.

ihr Vorkommen als Hüttenproduct in den Spalten des Gestells und den Eisensauen der Hohöfen. Diese Kieselsäure stellt seidenglänzende Fasern dar, die in concentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppirt sind. — Auch im Pflanzenreiche ist die Kieselsäure sehr verbreitet, indem die Asche wohl aller Pflanzen geringe Mengen von Kieselsäure enthält. In erheblicher Menge findet sich die Kieselsäure in den Halmen der grösseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohrs und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grossen Kieselsäuregehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichts der Asche von Equisetum besteht aus Kieselsäure) wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Thierreiche tritt zwar die Kieselsäure mehr zurück, doch findet sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandtheil des Panzers gewisser Infusorien; das Residuum der Verwesung dieser Thiere ist der Kieselguhr oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Heide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Proc. Kieselsäure. In den höheren Thierclassen findet sich die Kieselsäure vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proc. der Asche der Federn ausmacht, ausserdem auch in den Haaren der Thiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Thiere ist Kieselsäure nachgewiesen, jedoch nur in äusserst geringen Spuren.

Im Pflanzenreiche findet sie sich in grösserer Menge in den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Im Thierreiche besonders in Infusorienpanzern und den Vogelfedern.

Darstellung.

Darstellung. Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt amorphe Kieselsäure zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann die Kieselsäure erhalten werden. Wie man die lösliche erhält, wurde bereits weiter oben beschrieben.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

Zusammensetzung und Formel noch nicht festgestellt.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas.

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme unter Auftreten eines weissen Rauches verbrennt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Lässt man das Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen und hält in die Flamme eine Schale von weissem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete

Kieselsäure bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist das Siliciumwasserstoffgas unlöslich, und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Aetzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt, und im Chlorgase entzündet es sich.

Bildung und Darstellung. Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs, und des Chloraluminiums bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als positiver Pol, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff auch etwas Siliciumwasserstoff, reichlich aber, wenn man die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhaltene Schlacke mit Salzsäure behandelt. Ist die Salzsäure so weit verdünnt, dass sie das Aluminium nur wenig angreift, so entsteht unter Mitwirkung des Stromes sogleich eine Entwickelung von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas. Eine andere Methode seiner Darstellung und namentlich seiner Reindarstellung im grösseren Maassstabe fehlt noch. Bildung und Darstellung.

Silicium und Stickstoff.

So wie das Bor verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direct mit dem Stickstoff der Atmosphäre.

Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weisse bis bläuliche dem Bergkork ähnliche Masse dar, welche mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Mit Wasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlensaures Ammoniak und amorphe Kieselerde. Das Stickstoffsilicium zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser, und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Stickstoffsilicium.

Silicium und Salzbildner.

Das Silicium vereinigt sich mit den Salzbildnern zu Verbindungen, die den Oxyden proportional zusammengesetzt zu sein scheinen. So bildet es mit Chlor:

$Si\,Cl$ = Siliciumchlorür,
$Si\,Cl_2$ = Siliciumchlorid.

Mit Brom und Jod bildet es analoge Verbindungen, und wahrscheinlich auch mit Fluor.

Siliciumchlorür.

Ist nur in Verbindung mit Salzsäure, als Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff: 3 Si Cl, 4 HCl bekannt.

Eigenschaften. Farbloses, sehr leichtes, bewegliches Liquidum von heftigem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend. Es siedet bei 42° C., und hat ein specifisches Gewicht von 1,65.

Sein Dampf, sehr leicht entzündlich, verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselsäure und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in amorphes Silicium, in Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser wird es momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoffsäure und Siliciumoxydhydrat zersetzt.

Das Siliciumchlorür bildet sich, wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt.

Die reine Verbindung ist wahrscheinlich nach der Formel Si Cl, H Cl zusammengesetzt.

Siliciumchlorid.

Formel $Si Cl_2$. Aeq. 85. Proc. Zusammensetzung: Silicium 16,47; Chlor 83,53. Specif. Gewicht 1,52 (Wasser = 1), des Dampfes, 5,939 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid stellt ein sehr dünnflüssiges, farbloses Fluidum dar, welches an der Luft saure, weisse Dämpfe ausstösst und bei 59° C. siedet.

In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselsäure: $Si Cl_2 + 2 HO = 2 H Cl + Si O_2$. Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle im Chlorgasstrome glüht.

Volumenverhältnisse. Volumenverhältnisse. Die Dampfdichte des Chlorsiliciums wurde = 5,939 gefunden. Hieraus ergiebt sich, dass ein Volumen Siliciumchlorid enthält:

1/2 Vol. Siliciumdampf	1,059
2 „ Chlorgas	4,880
1 Vol. Siliciumchlorid	5,939

Wenn aber Siliciumchlorid $Si Cl_2$ ist, so enthält ein Aequivalent Siliciumchlorid:

1 Aeq. Si = 1 Vol.	2,118
2 „ Cl = 4 „	9,760
1 Aeq. SCl_2 = 2 Vol.	$\frac{11,878}{2} = 5,939$

Das Aequivalentvolumen des Siliciumchlorids wäre sonach 2 Vol., jenes des Siliciums 1 Vol.

Die Bromverbindungen des Siliciums sind denen des Chlors sehr ähnlich; das Siliciumjodür aber ist ein fester, dunkelrother, schmelzbarer Körper, der an der Luft stark raucht und durch Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Krystallen erhalten wird. Es ist nur in Verbindung mit Jodwasserstoff bekannt.

Siliciumfluorid.

Formel $SiFl_2$. Aeq. 52. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,92; Fluor 73,08. Specif. Gewicht 3,57 (Atmosph. Luft = 1).

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck liquid erhalten werden kann. Eigenschaften.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; die Zersetzung ist eigenthümlicher Art; es scheidet sich nämlich gallertige Kieselsäure aus, und es bleibt eine eigenthümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchlorid nach müsste $SiFl_2$ und $2HO$, $2HFl$ und SiO_2 geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Theil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die

Kieselfluorwasserstoffsäure: $HFl, SiFl_2$.

Diese Säure, zweckmässiger vielleicht Silicofluorwasserstoff genannt, ist demnach eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Aeq. Siliciumfluorid mit 1 Aeq. Fluorwasserstoff, und ihre Bildung bei der Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser erfolgt nach der Formelgleichung: Kieselfluorwasserstoff.

$$3\,SiFl_2 + 2\,HO = SiO_2 + 2\,(HFl, SiFl_2).$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium: KFl, SiF_2 und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$HFl, SiFl_2 + KO = KFl, SiFl_2 + HO.$$

Das die Formel SiF_2 ergebende Aequivalentvolumen des Siliciumfluorids ist = 2 Volumina, denn die Dampfdichte 3,57 führt auf dieses Verhältniss:

1 Aeq. Silicium	= 1 Vol.	2,118
2 „ Fluor	= 4 „	5,022
1 Aeq. $SiFl_2$	= 2 Vol.	$\frac{7,140}{2} = 3,57$

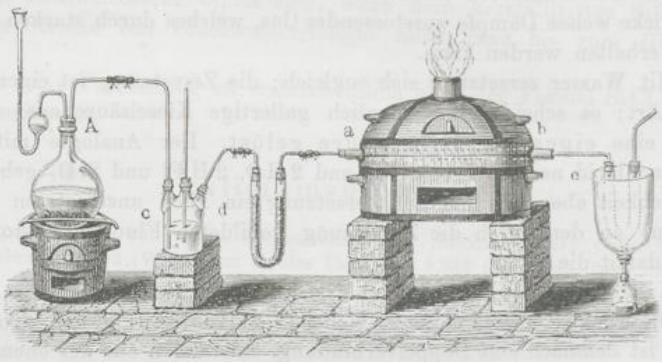
Darstellung des Siliciumfluorids. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kiesel- Darstellung des Siliciumfluorids.

säure mit concentrirter Schwefelsäure. Statt der Kieselsäure kann auch Glaspulver genommen werden. Glas ist nämlich ein Silicat. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: $Si\,O_2 + 2\,Ca\,Fl + 2\,SO_3 = 2\,(Ca\,O,\,SO_3) + Si\,Fl_2$.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 126 abgebildete Apparat. Man mischt die Kieselsäure mit ihrem gleichen Gewichte Kienruss recht innig, und fügt so viel Oel zu, dass das Ganze einen festen Teig bildet, den man

Fig. 126.



zu Kugeln formt. Man rollt diese Kugeln in Kohlenstaub, glüht sie im verschlossenen Tiegel, und bringt sie hierauf in das quer durch einen Ofen gesteckte Porzellanrohr *a b*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, und in *d* getrocknet, und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das Ableitungsrohr *e* führt die Dämpfe des Siliciumchlorids in ein U-förmiges Glasrohr, welches in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht, und an seinem unteren Theile einen Schnabel besitzt, der in die trockne Flasche mündet, worin man das Chlorsilicium aufsammeln will. Von aufgelöstem überschüssigem Chlorgas befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

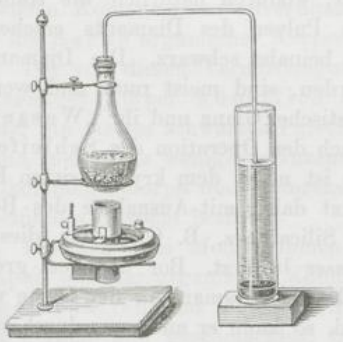
Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Theile Flussspath und Glaspulver mit 6 bis 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuch sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 127.

Man entwickelt das Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trocknen Leitungsröhre in eine in dem Cylinder *B* befindliche den Boden desselben etwa ½ Zoll bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser. — Würde man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser bringen, so

würde das Innere derselben davon benetzt, und die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich, und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giesst das Wasser erst auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich unter dem Quecksilber befindet.

Fig. 127.



Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Dieser Versuch erläutert die gallertige Ausscheidung der Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff.

Symbol C. Aeq. 6. Specif. Gewicht: des Diamants 3,52, des Graphits 2,09 — 1,8.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise wie der Phosphor und andere Elemente ein Beispiel der Allotropie dar, und die allotropischen Modificationen dieses Elementes sind derart verschieden in ihren Eigenschaften, dass nur die absolute Identität der Verbindungen, welche sie eingehen, dazu berechtigt, in ihnen ein und dasselbe Element mehr oder weniger rein anzunehmen. Reiner Kohlenstoff sind: 1. der Diamant, 2. der Graphit. Aber auch die sogenannte organische Kohle, das Residuum der Verbrennung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt, besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff. Allotropie des Kohlenstoffs.

1. Diamant. Der Diamant ist vollkommen reiner krystallisirter Kohlenstoff. Derselbe bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Octaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoctaëder. Die Krystalle des Diamants sind sehr vollkommen spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrothe Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Es ist nicht entschieden, wodurch diese verschiedenen Färbungen bedingt werden; doch scheinen sie von sehr geringen Mengen bei- Diamant.

gemengter färbender Verunreinigungen herzurühren. Eine Eigenthümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dass die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas convex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Das Pulver des Diamants erscheint dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz. Die Diamante, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser", d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nebst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silicate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper übertroffen wird, so kann er auch nur durch sein eigenes Pulver, den Diamantbord, geschliffen werden. Der Diamant ist Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben selbst elektrisch.

Der Diamant ist der härteste aller Körper,

Bei Luftabschluss mit unseren gewöhnlichen Feuerungsmitteln erhitzt, gelingt es nicht, den Diamant zu schmelzen oder gar zu verflüchtigen. Wird er aber zwischen die Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie gebracht, so verändert er sein Ansehen, wird grau, metallisch glänzend, zerreiblich, und ist in eine den sogenannten Cokes vollkommen ähnliche Masse von graphitähnlichem Aussehen verwandelt.

kann in Graphit verwandelt werden.

Graphit.

2. Graphit. Auch der Graphit oder das sogenannte Reissblei ist reiner krystallisirter Kohlenstoff, allein Krystallform und Eigenschaften sind von denen des Diamants verschieden. Der Graphit krystallisirt nämlich in Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blättrig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Der Graphit besitzt eine grauschwarze Farbe, einen metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu den sogenannten Bleistiften), und besitzt eine nahezu zehnmal geringere Härte als der Diamant, ist sonach sehr weich. Auch sein specifisches Gewicht ist geringer als das des Diamants. Während das specifische Gewicht des Diamants 3,5 beträgt, ist das des Graphits = 2,5 — 1,8. Während ferner der Diamant Nichtleiter der Elektricität ist, ist der Graphit Leiter derselben. Der natürlich vorkommende Graphit enthält gewöhnlich etwas Eisen, zuweilen auch Silicium beigemengt.

Organische Kohle.

3. Organische Kohle. Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Thierorganismus zusammensetzenden Materien, enthalten Kohlenstoff, ausserdem noch Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so werden sie bekanntlich zerstört, indem die letztgenannten Elemente derselben mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritt der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure

oxydirt, und entweicht als solche; bei gehindertem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der grösste Theil des Kohlenstoffs als sogenannte Kohle, ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen, und den anorganischen Stoffen, die die Asche organischer Körper bilden, zurück.

Künstlich dargestellter reiner Kohlenstoff.

Der von diesen Verunreinigungen befreite und durch Verbrennung organischer Körper künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes schwarzes Pulver (Russ), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende compacte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind und ein sehr verschiedenes specifisches Gewicht besitzen.

Allen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs gemeinsame Eigenschaften.

Die allen drei Modificationen des Kohlenstoffs: dem Diamant, dem Graphit und der organischen Kohle, gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind folgende: Alle drei Modificationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar oder verflüchtigbar, sonach bei Abschluss der Luft vollkommen feuerbeständig und in allen bekannten Lösungsmitteln gänzlich unauflöslich. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie mehr oder weniger leicht zu Kohlensäure. Graphit und Diamant sind viel schwieriger verbrennlich, als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur in reinem Sauerstoffgase bis zum Glühen erhitzt, während die Holzkohle z. B. an der Luft erhitzt zu Kohlensäure verbrennt. Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei Weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches am einen Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen oder durch einen eigenthümlichen Verwesungsprocess organischer, namentlich pflanzlicher Stoffe gebildet werden, als solche aber, wie bereits oben bemerkt, noch keineswegs reinen Kohlenstoff darstellen, sind: die Holzkohle, die Thierkohle (das sogenannte Beinschwarz), die Torfkohle und die fossilen Kohlen, worunter man Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und die sogenannten Cokes (durch Destillation von empyreumatischen Stoffen befreite Steinkohle) begreift.

Holzkohle.

Das äussere Aussehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden, und im Wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Structur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Structur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch genau unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält ausser Kohlenstoff etwa 1 Proc. Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Proc. Asche. Sie wird im Grossen durch

die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf gewonnen. Die Thierkohle oder das sogenannte Beinschwarz ist Kohle, erhalten durch Glühen von Knochen, Blut oder anderen thierischen Substanzen. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Sie ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (phosphorsaurem Kalk) und enthält ausserdem noch Stickstoff, der erst in sehr hoher Temperatur weggeht.

Thierkohle.

Fossile Kohlen: Bildung derselben.

Die fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle und Anthracit, sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprocesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprocesse organischer Körper entstanden sind, und in Folge dessen wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen und Pflanzen überhaupt zwischen geschichteten Steinen als sogenannte Kohlenlager, als Anthracit, Steinkohle oder Braunkohle eingeschlossen finden.

Ihr relatives Alter.

Die fossilen Kohlen ordnen sich ihrem relativen Alter nach, mit den jüngsten beginnend, wie folgt: 1. Braunkohle, 2. Steinkohle, 3. Anthracit. Obgleich nun aber die Braunkohle die jüngste der natürlichen Kohlen ist, so ist dieselbe doch allen Thatsachen nach lange vor menschlicher Zeit als Holzmasse abgelagert, und es lässt sich daraus auf das Alter der Steinkohle und des Anthracits ein ungefährer Schluss ziehen. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit von 94 bis 98 Proc.

Cokes.

Cokes (Kohks) nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohle zurückbleiben, und welche daher hauptsächlich als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung erhalten werden. Sie sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter.

Die fossilen Kohlen dienen namentlich als Feuerungsmaterial zur Erzeugung hoher Hitzegrade, bedürfen aber, um zu brennen, eines sehr guten Zuges. Auch zur Leuchtgasbereitung finden sie Anwendung.

Russ.

Russ (Kienruss, Lampenruss) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man selben den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Russ sind, ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in ihrer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niederer Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Theil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandtheil einen sehr feinen Lampenruss.

Alle diese Arten sogenannter organischer Kohle sind in ihren Eigenschaften modificirt durch die in ihnen enthaltenen Beimengungen, ihren

Aggregatzustand, ihren Ursprung u. s. w. Alle nehmen Theil an den jeder Art von Kohlenstoff gemeinsamen Charakteren.

Die Pflanzen- (Holz-) und Thierkohle aber zeigen gewisse höchst merkwürdige Eigenthümlichkeiten, die den anderen Kohlenstoffmodificationen und Kohlearten, wie der Steinkohle etc., mehr oder weniger abgehen. Eigenthümliches Verhalten der Pflanzen- und Thierkohle

Der Holz- und Thierkohle kommt nämlich ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase zu, welches so bedeutend ist, dass ein Volumen Kohle 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken vermag. Die Holzkohle besitzt diese gasabsorbirende Kraft in höherem Grade als die Thierkohle, und es scheint dieselbe in geradem Verhältnisse zu ihrer Porosität zu stehen. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade in Folge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaft absorbirt sie Riechstoffe und Wasserdampf, und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, dass grössere Massen fein zertheilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulnisswidrig, in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Conservationsmittel für Fleisch, des Wassers bei Seereisen, durch Aufbewahrung desselben in innen oberflächlich verkohlten Tonnen, als Heil- und Reinlichkeitsmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren (Kohlenkissen) u. s. w.

gegen Gase;

gegen Riech- und Fäulnissstoffe,

Noch merkwürdiger aber ist ihre Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe und Metalloxyde. Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der Holzkohle, als Entfärbungsmittel, im Grossen vorzugsweise bei der Zuckerraffination, angewendet. Von der Eigenschaft, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, so wie gegen Metalloxyde.

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Wenn Kohle mit Metalloxyden einer sehr starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reducirt, während gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird. Auch anderen Oxyden vermag die Kohle bei höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs zu entziehen. Sie findet daher vielfach als Reductionsmittel Anwendung. Obgleich sonach bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff = 0 ist, wie aus ihrer Unveränderlichkeit an der Luft hervorgeht, so steigert sich bei höherer Temperatur diese Affinität so sehr, dass der Kohlenstoff den Sauerstoff anderen Körpern, wie Metalloxyden, ganz oder

Die organische Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reductionsmittel.

zum Theil zu entziehen vermag. Auch auf die Oxyde nicht-metallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff reducirend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu schwefliger Säure, die Phosphorsäure zu Phosphor reducirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist, wie bereits oben näher auseinandergesetzt wurde, ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im reinen Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien, Ostindien und auf Borneo. Er kommt hier theils eingewachsen im Conglomerat und dem Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse. — Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reissblei in abgerundeten Massen in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiss und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale, Passau, Marbach, Montabaur und Yps. Die Modification des Kohlenstoffs, welche wir Graphit nennen, bildet sich aber auch beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hohofenbetrieb (Hohofengraphit), wo er sich beim Erstarren der Masse zum Theil in grossen Krystallen ausscheidet. Im Pflanzen- und Thierreiche findet sich der Kohlenstoff als Bestandtheil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Thierorganismus bildenden Verbindungen, ist also hier ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Thierreich selbst. Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der neptunischen oder sedimentären Gebilde: die Steinkohlenformation. Dieselbe ist über alle Theile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet, besonders mächtig tritt sie aber in England, am Rhein und an der Ruhr, und in Sachsen und Schlesien auf.

Darstellung.

Darstellung. Es ist bisher noch nicht gelungen, den Diamant künstlich darzustellen. Graphit dagegen kann durch Weissglühen von 2 Thln. Eisenfeile, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Kienruss erhalten werden. Sehr reinen amorphen Kohlenstoff erhält man durch längeres Glühen von Lampenruss im bedeckten Tiegel.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff wurde als eigenthümliches Element von Lavoisier zuerst angenommen und im reinen Zustande im Diamant erkannt. Die Verflüchtigung des Diamants im Focus des Brennspiegels wurde schon 1694 von der Florentiner Akademie wahrgenommen.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist, so ergiebt sich hieraus selbstverständlich eine kaum übersehbare Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffs, die eigentlich hier nun abgehandelt werden müssten. Aus Zweckmässigkeitsgründen ist man aber übereingekommen, alle Kohlenstoffverbindungen, die den Charakter organischer

Stoffe an sich tragen, für sich gesondert abzuhandeln, und zwar in der organischen Chemie, welche als die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen definirt werden kann. Wir werden daher hier nur diejenigen Kohlenstoffverbindungen besprechen, welche man als eines ausgesprochenen organischen Charakters entbehrend zu den anorganischen Verbindungen zu stellen pflegt, welche aber ebenso gut in der organischen Chemie abgehandelt werden könnten.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Wir handeln hier nur zwei dieser Verbindungen ab. Diese sind: Kohlenstoff und Sauerstoff.

	C	O
CO = Kohlenoxyd	6 :	8
CO_2 = Kohlensäure	6 :	16

Wir wollen mit letzterer Verbindung beginnen.

Kohlensäure.

Formel CO_2. Aeq. 22. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 27,68; Sauerstoff 72,32. Specif. Gew. 1,529 (Atmosph. Luft = 1). Absol. Gew. 1000 CC. wägen 1,967 Grm.

Eigenschaften. Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen stellt die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach säuerlichem, prickelndem Geruch und Geschmack dar, welches um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft ist, und Lackmustinctur schwach und vorübergehend röthet. Eigenschaften

Das Kohlensäuregas ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung brennender Körper; selbe verlöschen darin augenblicklich. Auch den Respirationsprocess der Thiere vermag es nicht zu unterhalten und Thiere und Menschen ersticken daher darin. In solcher Menge eingeathmet, in der es gerade nicht erstickend wirkt, oder auch wohl in Lösung durch den Magen in den Organismus gebracht, äussert es bestimmte Wirkungen. Es ruft eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmachten, Kopfschmerz und Betäubung hervor. der gasförmigen Kohlensäure.

Das Kohlensäuregas ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 0,760^{mm} Barometerstand absorbirt 1 Vol. Wasser 1,7967 Vol. Kohlensäuregas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für Kohlensäure in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Vol. Wasser von 15° C. nur noch 1,002 Vol. Kohlensäuregas. Bei stärkerem Drucke dagegen verhalten sich die absorbirten Gewichtsmengen der Kohlensäure dem Drucke einfach proportional. Die Volumenmengen bleiben aber dieselben. 1 Liter Wasser

nimmt also bei 15° C. z. B. immer 1,002 Liter Kohlensäure unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären auf; da aber die Dichtigkeit des Gases in diesem Falle sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhält, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3, und 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus grosser Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen nach aufgehobenem höheren Drucke den Ueberschuss ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Aqua carbonata.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser, künstlich bereitet *Aqua carbonata* genannt, besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack, und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinroth. Die Röthung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, oder rascher beim Kochen, verliert die *Aqua carbonata* ihr sämmtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser, und den kohlensäurehaltigen moussirenden Getränken: dem Champagner, Bier, der Brauselimonade. Das Perlen und Schäumen dieser Getränke beruht auf dem Entweichen eines Theils der in ihnen enthaltenen Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist ein coërcibles Gas. Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet sie sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° C. erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Druck von 27, und bei einer Temperatur von — 30° C. bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30° C. die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären. Man kann übrigens Kohlensäure auch unter gewöhnlichem Drucke bei der Temperatur, welche liquides Ammoniak beim Verdunsten im luftleeren Raum erzeugt, flüssig erhalten.

Eigenschaften der liquiden,

Die liquide Kohlensäure ist eine farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche, mit Wasser nicht mischbare und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Der Ausdehnungscoëfficient der liquiden Kohlensäure ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender, wie der des Gases. Das specifische Gewicht der liquiden Kohlensäure beträgt bei — 10,8° C. : 0,9989, bei + 7,9° C. : 0,9067. Die flüssige Kohlensäure verdunstet enorm rasch, und erzeugt dabei eine so grosse Verdunstungskälte, dass die Temperatur auf — 79° C. sinkt. Die Tension der liquiden Kohlensäure beträgt bei 0° 37 Atmosphären, bei + 30° C. 73 Atmosphären. Sie ist schlechter Elektricitätsleiter, eine chemisch sehr indifferente Substanz und röthet Lackmus, wie es scheint, nicht.

der festen Kohlensäure.

Feste Kohlensäure. Wird die liquide Kohlensäure bis auf — 70° C. abgekühlt, oder lässt man sie verdunsten, wobei, wie so eben bemerkt wurde, die Temperatur bis auf — 79° C. sinkt, oder lässt man bei der

Temperatur, welche flüssiges Ammoniak im Vacuum erzeugt, einen Druck von 3 bis 4 Atmosphären auf Kohlensäure einwirken, so erstarrt sie zu einer festen, schneeähnlichen Masse.

Die feste Kohlensäure ist eine weisse, schneeähnliche oder auch wohl glasartige, feste Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist, und daher und wegen ihrer niedrigen Temperatur nur langsam an der Luft verdunstet. Sie scheint auch in cubischen Krystallen erhalten werden zu können. Bei — 57° C. schmilzt sie und übt dann einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um eine Atmosphäre. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, kann man die feste Kohlensäure eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die feste Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut beeinträchtigt. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so empfindet man einen Schmerz, wie wenn man ein glühendes Eisen berührt hätte, und es bildet sich eine Brandblase.

Mittelst der festen Kohlensäure kann man sehr beträchtliche Temperaturerniedrigungen erzielen. Vermischt man nämlich die feste Kohlensäure mit Flüssigkeiten, welche sich mit ihr nicht chemisch vereinigen, bei so niedriger Temperatur auch nicht erstarren und selbst sehr flüchtig sind, wie z. B. mit Aether, einer erst in der organischen Chemie näher zu beschreibenden Flüssigkeit, so kann man mit einem derartigen Gemische Pfunde von Quecksilber in wenig Minuten zum Gefrieren bringen, und unter Umständen (bei raschem Evacuiren unter der Luftpumpe) eine Temperatur von — 100° C. erzielen.

Die Kohlensäure kann sonach alle drei Aggregatzustände annehmen.

Die Kohlensäure ist eine wirkliche Säure und verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen. Sie ist aber eine der schwächsten Säuren und wird daher aus ihren Verbindungen durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben. Weil sie im freien Zustande gasförmig ist, so erfolgt, wenn eine ihrer Verbindungen durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die Erscheinung des sogenannten Aufbrausens. Die Kohlensäure ist eine schwache Säure,

Auf der Löslichkeit oder Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen beruhen mehrere für die Kohlensäure charakteristische Erscheinungen. Das Kohlensäuregas wird nämlich von Kalilösung, oder auch wohl von festem Kali, vollständig und rasch absorbirt, eine Thatsache, von der man praktische Anwendung macht, wenn es sich darum handelt, die Kohlensäure aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder ihr Volumenverhältniss zu bestimmen. Die Absorption der Kohlensäure durch Kali beruht darauf, dass sich die Kohlensäure mit dem Kali chemisch vereinigt, und zwar zu einem Salze, welches in vorhandenem Wasser sich auflöst, bei Abwesenheit von Wasser aber fest ist. Kohlensäuregas in Kalkwasser geleitet, bewirkt darin sogleich Trübung und bald die Bildung eines weissen Niederschlags. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, benutzt man vorzugsweise zur Erkennung der Kohlensäure, in- wird von Kali absorbirt und trübt Kalkwasser.

dem sie sich dadurch von anderen Gasen unterscheidet. Sie beruht darauf, dass sich die Kohlensäure, falls sie nicht im Ueberschusse einwirkt, mit dem im Kalkwasser enthaltenen Kalke zu einem unlöslichen und daher niederfallenden Salze: zu kohlensaurem Kalk vereinigt.

Reduction der Kohlensäure durch Kohle, durch Kalium und Natrium.

Beim Glühen mit Kohle wird der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen und sie in Kohlenoxyd verwandelt. Wird aber Kohlensäuregas über zum Glühen erhitztes Kalium- oder Natriummetall geleitet, so entziehen diese Metalle der Kohlensäure ihren Sauerstoffgehalt vollständig und scheiden daraus schwarze, pulverförmige Kohle ab. Kein anderer Körper vermag aus der Kohlensäure auf ähnliche Art Kohle abzuscheiden. Dieser Versuch ist vorzugsweise deshalb interessant, weil er lehrt, dass in dem farblosen Gase: der Kohlensäure, wirklich Kohle enthalten ist.

Bildung und Vorkommen.

Bildung und Vorkommen. Die Bildung der Kohlensäure ist eine sehr mannigfache, und es gehört daher diese Verbindung zu den verbreitetsten in der Natur. Kohlensäure bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs: des Diamants, Graphits und der gewöhnlichen Kohle; bei der Verbrennung aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen, Körper, daher bei dem Brennen jedes Lichtes, jeder Cigarre, des Holzes in unseren Oefen u. s. w.; bei der Verwesung der organischen Körper, einem Vorgange, welcher in seinem Wesen der Verbrennung sehr ähnlich, ohne bemerkbare Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht und sehr lange Zeiträume beansprucht, bei anderen Oxydationen und Zersetzungen organischer Körper: bei der Fäulniss derselben, und bei der Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte und des Zuckers überhaupt. Kohlensäure bildet sich ferner bei der Einwirkung gewisser Sauerstoffverbindungen auf kohlenstoffhaltige Körper, beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, bei der Einwirkung salpetersaurer Salze auf kohlenstoffhaltige Substanzen, beim Verbrennen des Kohlenoxydes, bei dem Respirationsprocess und beim Stoffwechsel überhaupt der Thiere und Menschen, endlich bei im Erdinneren vor sich gehenden, häufig noch nicht näher erklärten vulkanischen Processen, bei der Zersetzung kohlensaurer Salze durch Hitze oder durch stärkere Säuren, sowie beim Glühen von Metalloxyden mit Kohle.

Als Gas im freien Zustande findet sich die Kohlensäure in der Natur vor Allem in der atmosphärischen Luft, und zwar dem Volumen nach etwa 0,04 Proc. derselben betragend, in grösserer Menge in der Ausathmungsluft, etwa 4 bis 5 Proc. derselben ausmachend, ferner als Bestandtheil der gasförmigen Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geathmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Gährungsprocesse stattfinden, in Theatern, grossen Versammlungssälen, in Gruben, Schächten, Gährungskellern, sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, dass nachtheilige Wirkungen auf den Organismus eintreten, das Athmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Grosse Quantitäten Kohlensäuregases durch vul-

kanische Thätigkeit im Erdinneren gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und anderen Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 600 Pfd. Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs, ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, dass hineintretende Personen sofort betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass Menschen darin ohne sonderliche Beschwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde geht. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden specifischen Gewichte des Kohlensäuregases, in Folge desselben sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an, und bildet dort eine unsichtbare nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht, kleinere Thiere gerathen daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulkanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestossen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo die Kohlensäure unter der Erde unter hohem Druck mit Wasser in Berührung kommt, wird sie von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von kohlensaurem Eisenoxydul aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartiger Säuerlinge gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Basen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls ausserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Kalk verbunden als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgszüge bildend, auch im Thierreiche findet sich der kohlensaure Kalk häufig, so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen ganz oder zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk.

Kohlensäureexhalationen.

Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

Säuerlinge und Stahlquellen.

Darstellung. Man erhält das Kohlensäuregas einfach durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, am besten des kohlensauren Kalks mit einer stärkeren Säure, Salzsäure oder Salpetersäure. Wenn letztere Säure zur Zersetzung gewählt wird, so erfolgt sie nach beistehender Formelgleichung:

Darstellung.

$$CaO, CO_2 + NO_5 = CaO, NO_5 + CO_2.$$

Bei Anwendung von Salzsäure:

$$CaO, CO_2 + HCl = CaCl + CO_2 + HO.$$

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Die liquide und feste Kohlensäure wird mittelst eigener Compressionsapparate dargestellt. Die *Aqua carbonata*: mit Kohlensäure übersättigtes Wasser, wird durch Einpressen von Kohlensäuregas in mit Wasser gefüllte Gefässe mittelst Compressionspumpen künstlich gewonnen.

Volumenverhältnisse.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kohlenstoff in reinem Sauerstoffgase verbrennt, so erfährt das ursprüngliche Gasvolumen keine Veränderung, woraus folgt, dass die Kohlensäure ein ihrem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff enthalten und daher eine Verdichtung stattfinden muss.

1 Vol. Kohlensäure wägt	. .	1,5290
1 „ Sauerstoff „	. .	1,1056

In 1,5290 Gewichtstheilen Kohlensäure sind mithin 1,1056 Sauerstoff enthalten; ziehen wir diese Zahl von 1,5290 ab, so erhalten wir als Rest die Zahl 0,4234, welche das Gewichtsverhältniss des Kohlenstoffs in 1,5290 Kohlensäure angiebt.

1,5290 Gewichtstheile Kohlensäure enthalten sonach:

1,1056 Gewichtstheile Sauerstoff,
0,4234 „ „ Kohlenstoff.

Da nun in der Kohlensäure, deren Formel CO_2 ist, auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, und das Volumen eines Aequivalentes Sauerstoff = 1 ist, so sind in einem Aequivalente Kohlensäure zwei Volumina Sauerstoff enthalten. Da ferner mit 1,1056 Sauerstoff 0,4234 Kohlenstoff verbunden sind, so müssen folgerichtig mit 1,1056 $\times$ 2 = 2,2112, d. h. 2 Vol. Sauerstoff, 0,8468 Kohlenstoff verbunden sein. Nun ist

2 Aeq. Sauerstoff = 2 Vol.	. .	2,2112
1 „ Kohlenstoff = 1 „	. .	0,8468
1 Aeq. Kohlensäure 2 Vol.	. .	$\frac{3,0580}{2} = 1,529.$

Indirecte Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlenstoffdampfes.

Nimmt man nun an, dass sich 2 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf zu 2 Vol. Kohlensäuregas verdichten, so wäre das Aequivalentvolumen des Kohlenstoffs = 1 Volumen und wöge 0,8468. Wir hätten sonach mit Zugrundelegung einiger Voraussetzungen, und des specifischen Gewichtes des Kohlensäure- und Sauerstoffgases, auf indirectem Wege das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im gasförmigen Zustande, des Kohlenstoffdampfes, hypothetisch bestimmt, obgleich es noch nicht gelungen ist, den Kohlenstoff gasförmig zu erhalten, sonach eine directe Bestimmung seiner Dampfdichte bisher unmöglich war. Wir werden aber weiter unten sehen, dass diese so berechnete Zahl eine Correctur verlangt.

Praktische und physiologische Bemerkungen.

Praktische und physiologische Bemerkungen. Da die Kohlensäure sich bei so verschiedenartigen Vorgängen in so bedeutenden Mengen entwickelt und irrespirabel ist, so können, wenn von Menschen Räume betreten werden, in denen sie sich in bedeutender Menge angehäuft hat, leicht Unglücksfälle die Folge sein. Namentlich gilt dies von Gährungskellern u. dergl. Ehe man solche Räume betritt, pflegt man sich von der Qualität der darin enthaltenen Luft gewöhnlich dadurch zu überzeugen, dass man an einer Stange befestigt eine brennende Kerze in den Raum senkt, oder auch wohl brennendes Stroh hineinwirft. Verlischt die Kerze oder das Stroh, so ist die Luft so mit Kohlensäure geschwängert, dass der Raum nicht ohne Gefahr betreten werden kann. Allein es ist dabei zu bemerken, dass eine Kerze erst dann verlischt, wenn die Luft den vierten Theil ihres Volumens Kohlensäure enthält, eine Luft aber, welche nur 2 Proc. Kohlensäure enthält, sonach eine Menge, bei der jeder Körper fortfährt zu brennen, mehrere Stunden eingeathmet, beunruhigende Zufälle veranlassen kann. Die Entfernung der Kohlensäure aus solchen Räumen bewirkt man, wo es angeht, am einfachsten durch Ventilation, oder durch Substanzen, welche die Kohlensäure chemisch binden, wie gelöschter Kalk, oder Ammoniakflüssigkeit. Es möchte die Frage entstehen, woher es kommt, dass die atmosphärische Luft, trotz der ungeheuren Quantitäten Kohlensäure, welche ihr durch die mannigfaltigsten Processe zugeführt werden, dennoch so geringe Quantitäten Kohlensäure enthält. Diese Frage fällt mit der constanten Zusammensetzung der Atmosphäre überhaupt zusammen und wurde bereits Seite 78 und 140 berührt. Die Kohlensäure ist ein Nahrungsmittel für die Pflanzen. Die Pflanzen athmen Kohlensäure ein, entziehen sonach selbe der Luft und zersetzen sie in ihrem Organismus in der Art, dass sie den Kohlenstoff derselben zurückbehalten und den Sauerstoff zum Theile wieder der Luft zurückgeben. Die Thätigkeit der Pflanzen ist sonach in Bezug auf das Verhältniss zur atmosphärischen Luft der der Thiere gerade entgegengesetzt. Die Thiere verschlechtern die Luft, indem sie ihr fortwährend Sauerstoff entziehen und Kohlensäure zuführen (die ausgeathmete Luft enthält 100mal mehr Kohlensäure, wie die eingeathmete), die Pflanzen dagegen stellen das Gleichgewicht wieder her, indem sie der Luft Kohlensäure entziehen und namentlich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Sauerstoff entbinden. Indem die Pflanzen die zur Ernährung der Thiere nöthigen Substanzen fortwährend erzeugen, und zwar aus den Materien, welche die Thiere entweder in Gasform in die Atmosphäre, oder in flüssiger oder fester Form in ihren Excrementen abscheiden, erscheinen sie einerseits als unentbehrlich für den Bestand lebender Wesen auf unserer Erde, und andererseits als Regulatoren der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, deren Unveränderlichkeit zunächst durch sie bedingt ist.

Das Kohlensäuregas findet eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Technik und in der Medicin. Man benutzt es zur Darstellung des Blei-

weisses und anderer kohlensaurer Salze, es findet als Gas in Form von sogenannten Gasbädern als Heilmittel Anwendung, und wird zur künstlichen Darstellung von Mineralwässern, sowie von moussirenden erfrischenden Getränken benutzt. Die natürlichen Mineralwässer ahmt man künstlich nach, indem man Wasser mit Kohlensäure sättigt, nachdem man in selbem alle die Salze aufgelöst hat, welche in dem natürlichen enthalten sind, und zwar in den gleichen Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich in dem natürlichen finden. Mittelst sogenannter gaserzeugender Apparate stellt man sich in neuester Zeit erfrischende moussirende Getränke dar, wie die sogenannte Brauselimonade (*Limonade gazeuse*), das Sodawasser (*Soda water*) u. a. m. Bier und Champagner sind ebenfalls kohlensäurereiche Getränke. Ihre Bereitung kann aber erst in der organischen Chemie näher besprochen werden.

Kohlenoxyd.

Formel CO. Aeq. 14. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 42,86; Sauerstoff 57,14. Specif. Gewicht 0,9674 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches permanentes Gas, welches etwas leichter wie die atmosphärische Luft ist, und mit brennenden Körpern in Berührung, mit blassblauer charakteristischer Farbe zu Kohlensäure verbrennt. Das Kohlenoxyd unterhält nicht nur allein nicht den Respirationsprocess der Thiere, sondern es wirkt positiv schädlich wie ein narkotisches Gift. In einer Luft, welche nur einige Procente Kohlenoxyd enthält, stirbt ein Thier sehr bald. Von diesem Gase rührt hauptsächlich die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, und ebenso das Kopfweh und die Betäubung, die die Folge des Verweilens in einem Zimmer sind, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder in welchem die Ofenklappe geschlossen wurde, bevor noch die Kohlen auf dem Heerde zu glühen aufhörten.

Ist ein narkotisches Gift, und Grund der tödtlichen Wirkung des Kohlendunstes.

Das Kohlenoxyd ist ein indifferentes Gas und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritte und Ueberschuss der Kohle verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reducirt wird, und erst an der Oberfläche, da wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, das Kohlenoxyd, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blassblaue leckende Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxydes her.

Darstellung. Man erhält das Kohlenoxyd, indem man einen langsamen Strom von Kohlensäure über glühende Kohlen leitet, die sich in einem Porzellan- oder Glasrohr befinden: $CO_2 + C = 2\,(CO)$. Die Kohlensäure nimmt sonach ebenso viel Kohlenstoff auf, als sie bereits enthält. Auch durch Glühen von Kreide (kohlensaurem Kalk) mit Kohle gewinnt man Kohlenoxyd. Am leichtesten aber erhält man es durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure ist ein erst in der organischen Chemie näher zu beschreibendes Oxyd des Kohlenstoffs, dessen Zusammensetzung im wasserfreien Zustande durch die Formel C_2O_3 ausgedrückt wird. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird der Oxalsäure zuerst ihr Hydratwasser entzogen und dann zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd: $C_2O_3 = CO_2 + CO$. Die Kohlensäure entfernt man, indem man das entweichende Gas durch Kalilösung leitet. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

Wenn man Kohlenoxyd durch Sauerstoffgas zu Kohlensäure verbrennt, so beträgt das Volumen der entstandenen Kohlensäure genau so viel, wie das Volumen des Kohlenoxydgases. 1 Vol. Kohlenoxydgas nimmt $^1/_2$ Vol. Sauerstoff auf und giebt 1 Vol. Kohlensäuregas. Im Kohlenoxydgas ist also der Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff dem Volumen nach verbunden, wie in der Kohlensäure. Volumenverhältnisse.

Die Dichtigkeit des Kohlenoxyds ist	0,9674
davon abgezogen die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffs . .	0,5528
so bleibt als Rest . . .	0,4146

die Zahl, welche das Gewicht des mit 0,5528 Gew.- Thln. Sauerstoff in 0,9674 Gew.-Thln. oder einem Volumen Kohlenoxydgas verbundenen Kohlenstoffs ausdrückt. Nun ist aber die Formel des Kohlenoxyds CO. Da nun das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs = 1 ist, so haben sich im Kohlenoxydgase 1 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf ohne Verdichtung vereinigt und das Aequivalentvolumen des Kohlenoxydgases ist sonach = 2 Volumina. Mit Zugrundelegung dieser Voraussetzungen haben wir daher:

1 Aeq. Kohlenstoff	= 1 Vol. 0,4146	. 2	= 0,8292
1 „ Sauerstoff	= 1 „ 1,1056		= 1,1056
1 Aeq. Kohlenoxyd	= 2 Vol.	$\frac{1,9348}{2}$	= 0,9674.

Nach dieser Entwickelung wäre sonach das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes = 0,8292; im Obigen (S. 310) haben wir es aber zu 0,8468 gefunden. Diese Differenz rührt daher, weil wir bei der Berechnung das gefundene specifische Gewicht der Kohlensäure zu Grunde Corrigirte Zahl für das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im gasförmigen Zustande.

gelegt haben, nämlich 1,529. Versuche haben aber gelehrt, dass die Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr genau folge, sondern einen wesentlich verschiedenen Ausdehnungscoëfficenten besitze. Legt man das mit Berücksichtigung dieser Abnormität reducirte und corrigirte specifische Gewicht des Kohlensäuregases zu Grunde, nämlich 1,5210, so haben wir 1,5210 — 1,1056 = 0,4154, und es wäre demnach das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes 0,4154 . 2 = 0,8308, eine Zahl, welche mit der aus dem Kohlenoxyd berechneten sehr nahe übereinstimmt. Damit stimmt auch die aus den respectiven Aequivalenten berechnete Zahl. Das Aequivalent des Sauerstoffs wird sich nämlich zum Aequivalent des Kohlenstoffs verhalten wie das specifische Gewicht des Sauerstoffs zum specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes. Führen wir diese Proportion aus, so haben wir $\frac{6 \,.\, 1{,}1056}{8} = 0{,}8292$, und diese Zahl nehmen wir gegenwärtig als die richtige für das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes an.

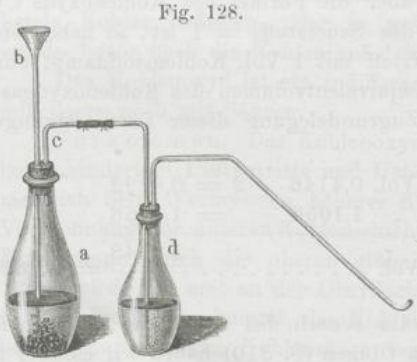
Chemische Technik und Experimente.

Um die gasabsorbirende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittelst einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen, und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumensverminderung des Gases eintritt.

Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, schüttelt man Rothwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle, und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug geschüttelt und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Die Darstellung des Kohlensäuregases ist sehr einfach. Es dient dazu der Apparat Fig. 128.

Fig. 128.



Eine nähere Beschreibung dieses sehr gewöhnlichen Gasentwickelungsapparates erscheint überflüssig. Man bringt in die Entwickelungsflasche Marmorstücke, oder was eine ebenso regelmässige Gasentwickelung giebt, Urkalk, wo er zu Gebote steht (Kreide ist weniger zu empfehlen, da sie eine unregelmässige Entwickelung und ein unreines Gas giebt), giebt etwas Wasser zu dem Marmor oder Kalk, schüttelt das Ganze ein paar Minuten zur Austreibung der dem Kalke anhängenden Luftblasen, und giesst dann durch die Trichterröhre in kleinen Parthien Salzsäure oder mässig concentrirte Salpetersäure hinzu. Die Gasentwickelung beginnt sogleich

unter heftigem Aufbrausen, und wird nun regelmässig im Gange erhalten. Das Gas wird in einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flasche gewaschen, und über Wasser aufgefangen. Man erleidet dabei zwar wegen der nicht geringen Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser einigen Verlust, der aber durchaus nicht unbequem wird, wenn man die Gasentwickelung stets in lebhaftem Gange erhält. Das aufgesammelte Gas darf man aber nicht lange über Wasser stehen lassen. Wenn man das Kohlensäuregas ganz rein haben will, so muss man die ersten sich entwickelnden Parthien in die Luft entweichen lassen.

Experimente mit Kohlensäure.

Folgende Versuche sind vorzugsweise geeignet, die Eigenschaften und die Bildung des Kohlensäuregases zu veranschaulichen.

Lackmustinctur, mit Kohlensäuregas geschüttelt, wird weinroth gefärbt.

Die Kohlensäure unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen verlischt.

Das bedeutende specifische Gewicht des Kohlensäuregases und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich durch eine Reihe sehr lehrreicher Versuche veranschaulichen.

Wegen ihres bedeutenden specifischen Gewichtes lässt sich die Kohlensäure in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittelst einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Fig. 129. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt, und die Kohlensäure nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dass man ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt, fort, bald aber verlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, als die Kohlensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon verlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, wo dann der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

Fig. 129.

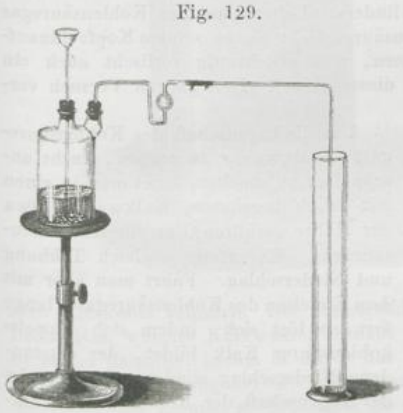


Fig. 130.

Man kann die Kohlensäure mitten durch die Luft aus einem Gefässe in ein anderes Gefäss übergiessen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit. Um diesen Versuch anzustellen, nimmt man zwei möglichst gleich grosse Glascylinder *A* und *B* (Fig. 130), füllt den Cylinder *A* über Wasser mit Kohlensäuregas, verschliesst das offene Ende desselben unter Wasser mit einer passenden Glasplatte, und hebt ihn aus dem Wasser der pneumatischen Wanne. Während nun ein Gehülfe den mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder *B* mit der Mündung nach aufwärts hält, giesst man auf die in der Abbildung dargestellte Weise die Kohlensäure aus dem Cylinder *A* in den Cylinder *B*. Dass die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daraus, dass nun ein in den Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen verlöschen wird.

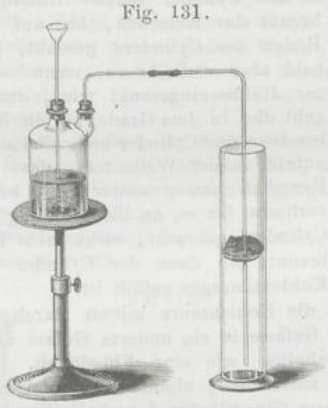
Man kann, ferner ein in der Luft brennendes Kerzchen dadurch auslöschen, dass man Kohlensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen möglichst grossen weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlensäure, und giesst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf ein brennendes daruntergestelltes Kerzchen. Es verlischt unmittelbar, und zwar gerade so, wie wenn man eine Flüssigkeit darüber gegossen hätte.

Die Unfähigkeit der Kohlensäure, die Verbrennung und das Leben der Thiere zu unterhalten, und zugleich ihr hohes specifisches Gewicht lässt sich durch nachstehende sehr anschauliche Versuche zeigen:

Auf den Boden eines hohen Glascylinders bringe man eine Blech- oder Pappscheibe, auf welche in einem Kreise, der etwa gleichweit vom Rande wie vom Centrum entfernt ist, mehrere Wachskerzchen von verschiedener Länge aufgeklebt sind. Man zündet die Kerzchen an, und leitet hierauf durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre einen regelmässigen Strom von Kohlensäuregas ein. Zuerst verlischt das niedrigste Licht, dann das nächst höhere u. s. w.

In die Mitte eines ebenfalls möglichst hohen Glascylinders befestige man eine Holz-, Papp- oder Blechscheibe, die nach einer Seite hin, um dem Gasleitungsrohre den Durchgang zu verstatten, einen Ausschnitt hat, stellt hierauf auf die Scheibe eine Maus, und führt die Gasleitungsröhre eines Kohlensäureentwickelungsapparates bis auf den Boden des Cylinders. Leitet man nun Kohlensäuregas ein, so lebt das Thier fort, bis die Kohlensäureschicht bis zu seinem Kopfe hinaufreicht. Dann stirbt es unter Convulsionen, und gleichzeitig verlischt auch ein brennendes hineingesenktes Kerzchen in dieser Höhe. Den ganzen Versuch veranschaulicht Fig. 131.

Fig. 131.



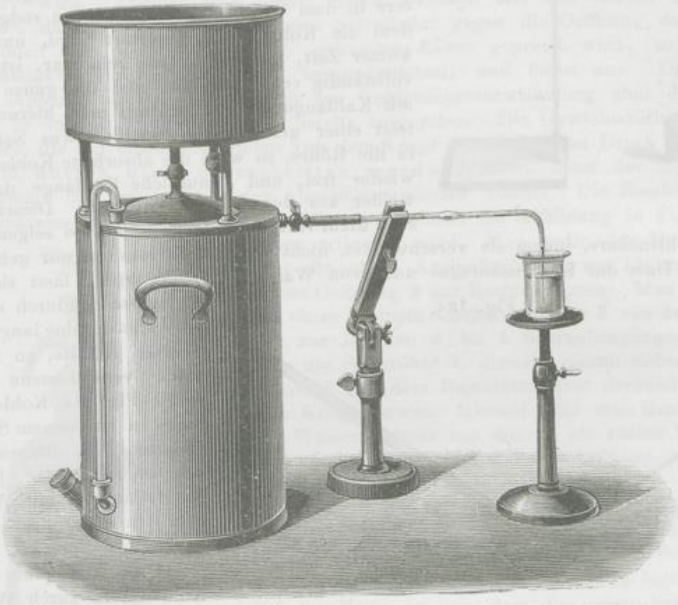
Um die Eigenschaft des Kohlensäuregases, Kalkwasser zu trüben, recht anschaulich zu machen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlensäuregas. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Fährt man aber mit dem Einleiten des Kohlensäuregases lange fort, so löst sich, indem sich doppeltkohlensaurer Kalk bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Mittelst der Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, lassen sich mehrere auf ihr Vorkommen und ihre Bildung bezüglichen Experimente anstellen: Kalkwasser an der Luft stehen gelassen, überzieht sich bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, wodurch ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft erwiesen ist; wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausathmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt, und schon nach wenig Athemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das Vorhandensein der Kohlensäure in der Exspirationsluft ergibt.

Dass bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man ganz einfach dadurch, dass man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche einige Zeit brennen lässt, und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Um die Identität der durch die Verbrennung von Kohle und von Diamant gebildeten Producte zu zeigen, verbrennt man auf die Seite 85 genau beschriebene Weise ein Stückchen Kohle in Sauerstoffgas, und bringt dann Kalkwasser in die

Flasche. Es wird sogleich eine deutliche Trübung von kohlensaurem Kalk entstehen. Bringt man statt Kalkwasser etwas Lackmustinctur in die Flasche, so wird selbe weinroth gefärbt werden. Diesen Versuch kann man auch in nachstehender Weise anstellen: An die Ausströmungsöffnung des mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers, Fig. 132, befestige man eine Kugelröhre, in deren Kugel sich einige Stück-

Fig. 132.



chen Holzkohle befinden. Der absteigende Schenkel der Kugelröhre mündet in ein Becherglas, welches Kalkwasser enthält. Lässt man nun Sauerstoffgas ausströmen, so bringt dasselbe, indem es durch das Kalkwasser streicht, in selbem nicht die geringste Veränderung hervor. Erhitzt man aber die Kohlen in der Kugel mit einer untergestellten Lampe, so entzünden sie sich und verbrennen zu Kohlensäure, welche nun sogleich das Kalkwasser stark trüben wird. Befindet sich statt des Kalkwassers durch Lackmustinctur blau gefärbtes Wasser in dem Becherglase, so wird dasselbe unter gleichen Bedingungen weinroth gefärbt.

Um einen Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem Ende eines thönernen Pfeifenstiels, der an einen gebogenen Eisendraht befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Sauerstoffgebläse, oder mittelst der Mitscherlich'schen Lampe zum lebhaften Glühen, und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser und Lackmustinctur nachweisen. Verbrennung des Diamants.

Die rasche Absorption des Kohlensäuregases durch Kalilauge macht man in nachstehender Weise anschaulich:

Einen kleinen, etwa 50 CC. fassenden, engen Glascylinder von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten füllt man über Wasser mit vollkommen reinem Kohlensäuregas an, verschliesst hierauf unter Wasser sein unteres Ende mit einer Glasplatte, und bringt ihn mit selbem in ein weiteres, mit concentrirter Kalilauge grösstentheils gefülltes Gefäss, am besten ein kleines Zuckerglas derart, dass man erst, wenn das untere Ende der Röhre sich in der Kalilauge befindet, die Glasplatte wegzieht. Ist dies

geschehen, so befestigt man den Cylinder mittelst eines Retortenhalters in der in Fig. 133 veranschaulichten Weise, wobei man dahin zu sehen hat, dass das untere Ende des Glascylinders weit genug in die Kalilauge herabreicht. Unmittelbar nachdem das Kohlensäuregas mit der Kalilauge in Berührung gekommen, beginnt letztere in dem Cylinder in die Höhe zu steigen, indem die Kohlensäure absorbirt wird, und nach kurzer Zeit, wenn das Gas rein war, ist selbes vollständig verschwunden, und die ganze Röhre mit Kalilauge gefüllt. Bringt man hierauf mittelst einer gekrümmten Pipette etwas Salzsäure in die Röhre, so wird die absorbirte Kohlensäure wieder frei, und sämmtliche Kalilauge dadurch wieder aus der Röhre verdrängt. Dieser Versuch dient vorzugsweise dazu, um zu zeigen, dass die Kohlensäure, indem sie verschwindet, nicht vernichtet, sondern nur gebunden wird. Dass das Kohlensäuregas auch von Wasser absorbirt wird, lässt sich am einfachsten dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Fig. 134, Kohlensäuregas in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen.

Fig. 133.

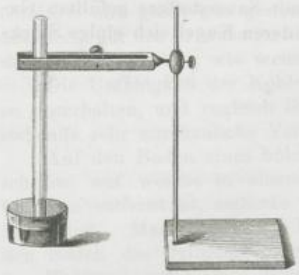
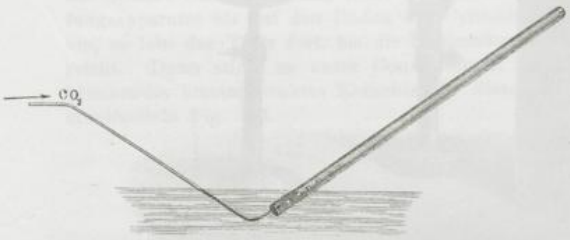


Fig. 134.



Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser bei höherem Drucke wird am besten durch die sogenannten gaserzeugenden Apparate, insbesondere den Liebig'schen Gaskrug, erläutert (Fig. 135).

Gaserzeugende Apparate.

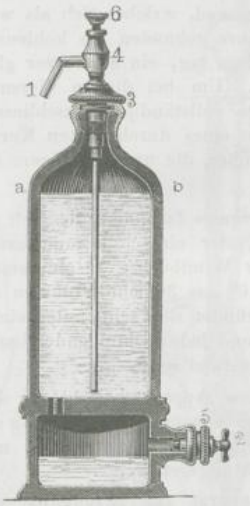
Fig. 135.

Fig. 136.

Der Apparat, ein aus Steinzeug verfertigter starker Krug, der in Fig. 136 im Durchschnitte abgebildet ist, ist durch eine Scheidewand *A* in zwei ungleiche Theile getheilt; der obere enthält die mit Kohlensäure zu sättigende Flüssigkeit, in dem unteren Raume *B* entwickelt man die Kohlensäure aus einem Gemenge von Weinsäure und doppelt-kohlensaurem Natron. Die Scheidewand *A* ist mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehen,

durch welche die im unteren Raume sich entwickelnde Kohlensäure in den oberen dringt, wo sie von der Flüssigkeit absorbirt wird. Wendet man für je 1000 CC. Flüssigkeit (2 Pfund Wasser) 14 Grm. Weinsäure und 16 Grm. doppelt-kohlensaures Natron an, so beträgt das Volumen der entwickelten Kohlensäure etwa das Vierfache von dem der Flüssigkeit, es findet also ein beträchtlicher Druck im Innern des Apparates statt, unter welchem die Kohlensäure vom Wasser absorbirt wird. Oeffnet man daher durch Drücken auf den oberen Knopf, Fig. 135, das Ventil, das durch eine Spiralfeder gegen die Oeffnung der auf den Boden des oberen Raumes *C* gehenden Röhre gepresst wird, so wird die Flüssigkeit durch diese Röhre herausgetrieben, und fliesst aus. Die für diesen Apparat nöthigen Materialien zur Kohlensäureentwickelung sind diesem, so wie er in den Handel kommt, bereits beigegeben. Die Gewichtsverhältnisse derselben, die auf einen bestimmten von dem Kruge auszuhaltenden Druck berechnet sind, dürfen nicht überschritten werden, indem sonst der Apparat zertrümmert und grosser Schaden angerichtet werden könnte. Die Beschickung des Apparates geschieht in folgender Weise, die durch die Abbildung in Fig. 137 näher erläutert wird. Man stelle den Krug so, dass die obere Auslaufsröhre 1 zur Linken, die untere Oeffnung 2 zur Rechten kommt. Man drehe die obere gerippte Schraubenmutter 3 von der Linken zur Rechten 3 bis 4 Schraubengänge, und hebe die Steigröhre 4, dieselbe sammt Schraubenmutter 3 aus dem Bajonettschlusse drehend, aus dem Kruge heraus. Hierauf fülle man den Krug mit Wasser, giesse von diesem ein halbes Trinkglas wieder heraus, und stelle es bei Seite, so dass der Krug bis zur Linie *a* — *b* angefüllt bleibt, bringe die Steigröhre 4 wieder in den Krug, setze den Bajonettschluss durch Umdrehen fest und schraube die gerippte Schraubenmutter von der rechten zur linken Seite fest zu. Man lege hierauf den Krug um, so dass die untere Schraube nach oben gerichtet ist, und öffne diese, 2, wie oben, indem man erst die gerippte Schraubenmutter 5 einige Windungen umdreht, und, den unteren Stopfen 2, ihn aus dem Bajonettschlusse heraushebend, bei Seite legt. Alsdann fülle man die zur Kohlensäureentwickelung dienenden Substanzen, und zwar das doppelt-kohlensaure Natron zuerst und hierauf die Säure (Weinsäure oder Citronensäure) durch diese untere Oeffnung ein, und giesse endlich das der oberen Abtheilung des Kruges entnommene halbe Glas Wasser hinzu, indem man das an den Seiten hängende Salz zugleich mit hineinspült. Man setze hierauf den abgenommenen Bajonettschluss wieder ein, drehe mit der gerippten Schraubenmutter 5 fest zu, stelle den Krug aufrecht, und bewege denselben einige Male hin und her. Nach Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde ist die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt. Durch Druck auf das Piston 6 findet die Entleerung statt.

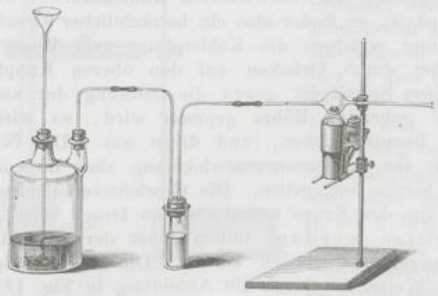
Fig. 137.



Einer der interessantesten mit Kohlensäuregas anzustellenden Versuche ist die Reduction desselben durch Kalium unter Abscheidung von Kohle, indem dadurch einerseits der Beweis geliefert wird, dass aus der Kohlensäure, einem farblosen Gase, rückwärts wieder Kohle erzeugt werden kann, und andererseits dieser Versuch ein sehr eclatantes Beispiel für den Satz ist, dass die Eigenschaften der Körper in ihren Verbindungen oft ganz verloren gehen. Der Versuch wird in dem Apparate Fig. 138 (a. f. S.) angestellt.

In der Wulf'schen Flasche *A* wird Kohlensäuregas entwickelt, welches in der sich anschliessenden Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird.

Fig. 138.



In die an letztere luftdicht angepasste Kugelröhre bringt man, nachdem im ganzen Apparate die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, ein erbsengrosses, gut abgetrocknetes und von seiner Rinde befreites Stückchen Kalium, leitet noch eine Weile Kohlensäuregas durch, und erhitzt hierauf die Kugel der Kugelröhre, worin das Kalium liegt, mittelst einer doppelten Weingeistlampe oder einer ziemlich starken Gasflamme bis zum Schmelzen des Kaliums. So wie letzteres eintritt, findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Kalium verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure zu Kaliumoxyd, welches sich als weisser Beschlag in der Kugel an überschüssige Kohlensäure gebunden als kohlensaures Kali absetzt, während an der Stelle, wo das Kalium lag, ein schwarzer glänzender Fleck von abgeschiedener Kohle sichtbar ist. Um bei diesem Versuche den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Apparate vollständig abzuschliessen, fügt man an das andere Ende der Kugelröhre mittelst eines durchbohrten Korkes oder Cautchouk eine nach abwärts gerichtete Glasröhre, die unter in einem Cylinderglase befindliches Wasser mündet.

Natterer's Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure.

Der gegenwärtig zur Verdichtung des Kohlensäuregases fast ausschliesslich angewandte Apparat ist der von Natterer construirte, der einfach darauf beruht, dass das Kohlensäuregas, ähnlich wie die Luft in der Windbüchse, in eine starke schmiedeeiserne Flasche gepresst wird. Hat man bei 0^0 das 36fache Volumen der Flasche an gasförmiger Kohlensäure eingepresst, so befindet sich selbe unter einem Drucke, bei welchem sie sich zu verdichten anfängt, und jede nachfolgende Menge, die man einpresst, nimmt sogleich flüssigen Aggregatzustand an.

Fig. 139.

Der ganze Apparat besteht aus drei Theilen, dem Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure, einer Druckpumpe, und dem Verdichtungsgefässe.

Der Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure ist dem Principe und seinen einzelnen Theilen nach der Döbereiner'schen Wasserstoffgaszündmaschine (vergl. Fig. 32) vollkommen nachgebildet. Er besteht aus einem weiten cylindrischen Gefässe von Steingut, oder auch wohl aus einem derartigen Gefässe von Holz, innen getheert, auf welches ein übergreifender Deckel gepasst ist, in dessen Mitte eine umgestülpte unten offene Glasglocke angebracht ist, welche nach oben in eine unter einem rechten Winkel gebogene und mit einem Hahn versehene Röhre endigt. Innerhalb der Glasglocke ist an einem Haken ein aus grober Leinwand verfertigter Sack auf-

gehängt, in welchem sich das doppelt-kohlensaure Natron befindet, welches zur Entwickelung der Kohlensäure dient. Das weite Gefäss füllt man zu zwei Drittheilen entweder mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. An die über dem Hahn in der Fassung befindliche Röhre fügt man im Falle als Salzsäure zur Gasentwickelung genommen würde, zunächst ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Waschgefäss an, und an dieses mindestens 3 Fuss lange ziemlich weite und mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhren, in welchen das Gas vollkommen getrocknet wird. Nimmt man aber statt der Salzsäure Schwefelsäure, so kann das Waschgefäss wegbleiben. Aus den Chlorcalciumröhren wird das Gas durch Cautchoukschläuche in die Druckpumpe geleitet. Die Einrichtung dieser Vorrichtung versinnlicht Fig. 139. Oeffnet man den Hahn, so steigt die im weiteren Gefässe befindliche Säure in die Glocke, und entbindet hier aus dem kohlensauren Natron die Kohlensäure.

Die Druckpumpe besteht aus dem Pumpenstiefel *l*, Fig. 140, worin sich ein Kolben luftdicht bewegt, dessen Kolbenstange durch eine Stopfbüchse von der

Fig. 140.

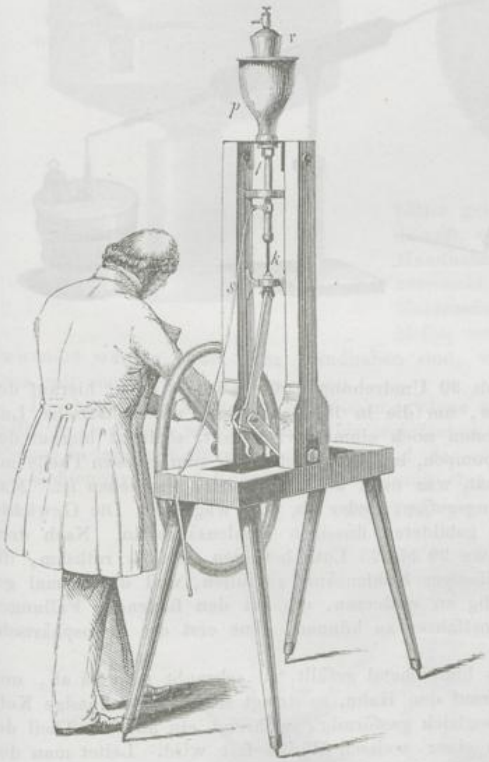


Fig. 141.

äusseren Luft abgesperrt ist. Durch eine Kurbel mit Schwungrad in Bewegung gesetzt, presst der Kolben die durch die Cautchoukröhre seitlich eintretende Kohlensäure in das Verdichtungsgefäss Fig. 141, eine schmiedeeiserne Flasche, welche unten ein Kegelventil besitzt, welches der Kohlensäure wohl den Eintritt, nicht aber das Zurücktreten in den Stiefel *l* gestattet. Das Gewicht der eisernen Flasche wird vor dem Versuche bestimmt, man schraubt dieselbe hierauf an den Pumpenstiefel fest, nachdem man in letzteren ein wenig Knochenfett gegossen hat, so

dass bei dem höchsten Stande des Kolbens dasselbe den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt, umgiebt es in *p* mit Schnee und Eis, bringt den Kohlensäureentwickelungsapparat durch die Cautchoukröhre mit dem Stiefel in Verbindung,

Fig. 142.

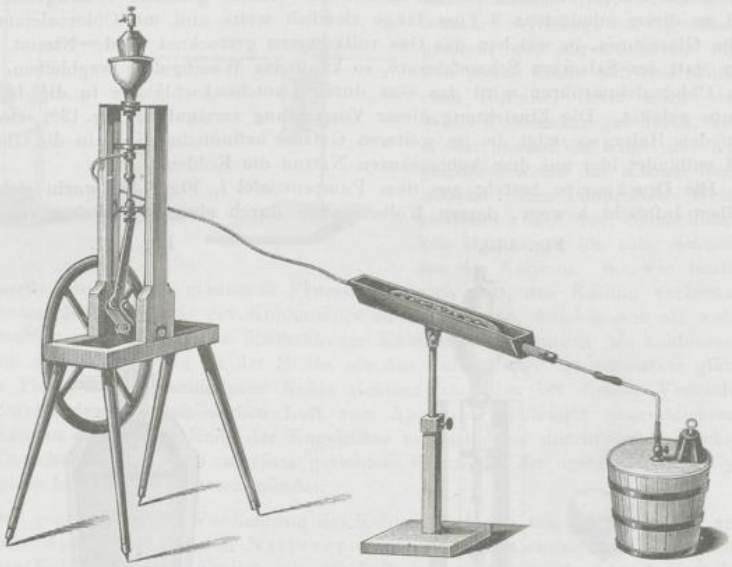


Fig. 142, und macht nun 20 bis 30 Umdrehungen der Kurbel, öffnet hierauf den Hahn des Verdichtungsgefässes, um die in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, was man am besten noch einmal wiederholt, schliesst hierauf den Hahn, und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grossen Theile mit flüssiger Kohlensäure gefüllt hat, was nach 2 bis 3 Stunden geschehen ist. Man schraubt hierauf das Verdichtungsgefäss wieder ab, und wägt es. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der gebildeten flüssigen Kohlensäure an. Nach dreistündigem Pumpen wird sie etwa 20 bis 25 Loth betragen. Es ist rathsam, die Flasche nur etwa zu $^2/_3$ mit flüssiger Kohlensäure zu füllen, und die einmal gefüllte Flasche niemals vollständig zu entleeren, um bei den folgenden Füllungen sogleich mit dem Einpumpen fortfahren zu können, ohne erst die atmosphärische Luft entfernen zu müssen.

Ist das Verdichtungsgefäss hinreichend gefüllt, so schraubt man es ab, und dreht es um. Oeffnet man hierauf den Hahn, so dringt sogleich die flüssige Kohlensäure heraus, und wird alsogleich gasförmig, während ein anderer Theil des ausfliessenden Strahls in Form einer weissen Wolke fest wird. Leitet man den Strahl der flüssigen Kohlensäure in ein dünnes Messinggefäss mit siebartig durchlöcherten Wänden, so wird der in schneeähnlichen Flocken erstarrende Theil darin zurückbehalten, kann zu Schneeballen geformt werden, mit Aether zu einem Brei vermischt und mit Quecksilber zusammengebracht dieses gefrieren machen u. s. w. Das zu diesem Zwecke von Natterer empfohlene Messinggefäss veranschaulicht Fig. 143 A und B. *a* und *b* sind zwei Messingbüchsen, welche zusammengesteckt und durch Umdrehung aneinander befestigt werden können. Da wo die Wölbung

in die Handhaben cc' übergeht, sind die Büchsen mit feinen Sieböffnungen versehen, und die Handhaben sind hohl. Eine seitliche Messingröhre d führt, wie Fig. 143 B. versinnlicht, in das Innere des Behälters. In diese Röhre wird die Ausströmungsröhre n (Fig. 141) der mit Kohlensäure gefüllten und umgekehrten schmiedeeisernen Flasche gesteckt, und durch Umdrehen der Schraube t ein Strahl flüssiger Kohlensäure in den Behälter geleitet, wo ein Theil rasch verdampft, und durch die Sieblöcher in die Handhaben, und von hier nach aussen entweicht, während die fest gewordene Kohlensäure in dem Behälter zurückbleibt, und nach dem Oeffnen desselben verwendet werden kann. Die Handhaben sind, wie besonders bemerkt werden muss, mit einem Holzmantel versehen.

Fig. 143 A.

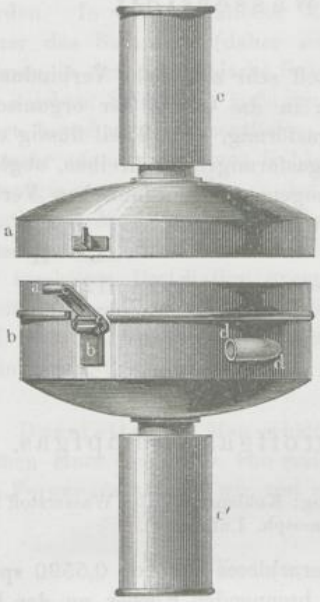
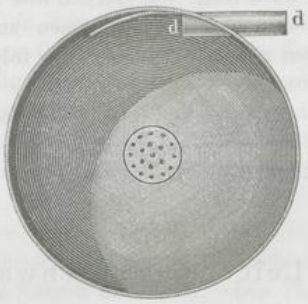
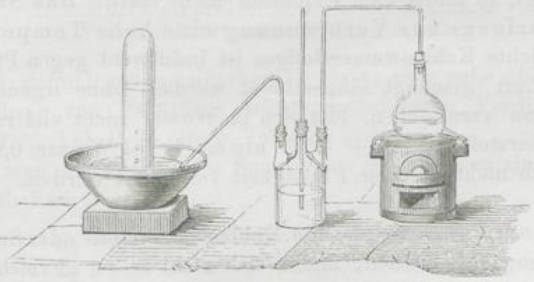


Fig. 143 B.



Die bequemste Methode, um Kohlenoxydgas zu erhalten, besteht darin, krystallisirte Oxalsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben zu erhitzen, und das entweichende Gas, ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, durch eine mit Kalilauge gefüllte Wasch- **Darstellung des Kohlenoxyds.**

Fig. 144.



flasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbirt wird. Der Apparat Fig. 144 versinnlicht die Methode der Darstellung ohne weitere Beschreibung. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff geht der Kohlenstoff sehr zahlreiche Verbindungen ein, die aber alle ihrem Charakter nach in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Sie sind zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig oder auch wohl fest. Wir werden hier nur die gasförmigen beschreiben, obgleich auch diese streng genommen zu den sogenannten organischen Verbindungen zählen. Es sind dies folgende zwei:

		C : H
C_2H_4 =	Sumpfgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas	12 : 4
C_4H_4 =	ölbildendes, schweres „	24 : 4

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sumpfgas.

Formel C_2H_4. Aeq. 20. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 75,0; Wasserstoff 25,0. Specif. Gewicht 0,5590 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Farbloses und geruchloses Gas von 0,5590 specif. Gew., demnach sehr leicht, mit einem brennenden Körper an der Luft berührt mit gelblicher, wenig leuchtender Flamme verbrennend. Die Producte der Verbrennung sind Wasser und Kohlensäure. Mit 2 Vol. Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Vol. atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Vol. Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger wie das sechsfache oder mehr wie das vierzehnfache Volumen des Sumpfgases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Sumpfgas erfordert übrigens zur Verbrennung eine hohe Temperatur.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser nicht viel reichlicher wie reines Wasserstoffgas, bei + 4° C. nimmt 1 Vol Wasser 0,049 Vol. auf, und ist noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden.

Vorkommen.

Schlagende Wetter, feurige Schwaden der Kohlengruben.

Vorkommen. Das leichte Kohlenwasserstoff- oder Sumpfgas, auch wohl Grubengas geheissen, findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (schlagende Wetter, feurige Schwaden). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge gefüllte Räume mit einem

Lichte, so findet die Explosion statt, eine Thatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Sumpfgas (daher sein Name) aus dem Schlamme stehender Wässer, in denen organische Substanzen verwesen. Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus leichtem Kohlenwasserstoffgas. Auch an mehr oder weniger von Kohlenflötzen entfernten Orten strömt zuweilen Sumpfgas aus der Erde, so bei Bedlay in Schottland, und bei Baku am Kaspischen Meere (heilige Feuer von Baku). Das leichte Kohlenwasserstoffgas bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulniss und bei der trockenen Destillation organischer pflanzlicher Stoffe, d. h. bei dem Erhitzen derselben bei Abschluss der atmosphärischen Luft. Es ist deshalb das Sumpfgas auch ein Bestandtheil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Darstellung. Man erhält das Sumpfgas im reinen Zustande durch Glühen eines Gemenges von essigsaurem Natron und Kalk. Die Theorie des Vorganges können wir erst später auseinandersetzen. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

Aus der eudiometrischen Analyse des Sumpfgases ergiebt sich, dass 1 Vol. dieses Gases zur Verbrennung 2 Vol. Sauerstoffgas braucht und mit 1 Vol. des letzteren Wasser, mit dem anderen Volumen 1 Vol. Kohlensäure bildet. Das leichte Kohlenwasserstoffgas besteht daher dem Volumen nach aus: Volumenverhältnisse.

2 Vol.	Wasserstoff	3,1384
$^1/_2$ „	Kohlenstoffdampf . . .	0,4146
1 Vol.	Kohlenwasserstoff . . .	0,5530

was mit dem gefundenen specifischen Gewichte sehr nahe übereinstimmt. Bei der Bildung von Sumpfgas würde sonach eine Verdichtung von 2 Vol. H und $^1/_2$ Vol. C zu einem Volumen stattfinden.

Nimmt man die Formel des Sumpfgases zu C_2H_4, so sind in 1 Aeq. Sumpfgas enthalten:

H_4	8 Vol.	0,5536
C_2	2 „	1,6584
1 Aeq. C_2H_4	4 Vol.	$\frac{2,2120}{4} = 0,5530.$

Das Aequivalentvolumen des Sumpfgases wäre demnach = 4 Vol.

Schweres Kohlenwasserstoffgas. Oelbildendes Gas.

Formel $C_4 H_4$. Aeq. 36. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 85,71; Wasserstoff 14,29. Specif. Gewicht 0,967 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Ist giftig, brennt mit leuchtender Flamme,

giebt mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft ein explosives Gasgemenge.

Eigenschaften. Farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, kann nicht eingeathmet werden und wirkt auch positiv schädlich auf den thierischen Organismus. Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet es sich und brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, giebt es bei einem gewissen Volumenverhältnisse ebenfalls ein explosives Gasgemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Vol. ölbildendem Gase und 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. atmosphärischer Luft. Die Explosion ist mit Sauerstoff ausserordentlich heftig, und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten.

In Wasser ist das ölbildende Gas ziemlich löslich. Bei 0^0 absorbiren 100 Vol. Wasser 25,6 Vol. Gas, bei 20^0 C. aber nur noch 14 Vol., das Gas muss daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden. Das ölbildende Gas ist coërcibel; unter starkem Drucke und bedeutender Temperaturerniedrigung kann es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren Tension bei 0^0 nicht weniger wie 42 Atmosphären beträgt.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird das Gas in sehr dichte schwarze Kohle und in ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische Funken durch dasselbe schlagen lässt. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Sumpfgas zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. Es verbrennt dabei nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlensäure, sondern es zerfällt zuerst in Sumpfgas, welches verbrennt, und Kohle, welche durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze weissglühend wird und in dem fein vertheilten Zustande, in welchem sie sich in der Flamme befindet, das Leuchten der letzteren bewirkt (s. unten).

Das ölbildende Gas wird in reichlicher Menge von wasserfreier, rauchender und gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure absorbirt.

Verhalten zu Chlorgas.

Wird es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt und längere Zeit stehen gelassen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Von dieser Eigenschaft hat das Gas den Namen ölbildendes Gas erhalten. Wird aber ein Gemenge von 1 Vol. ölbildendem Gase und 2 Vol. Chlorgas mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rothem Feuer unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff.

Vorkommen. Das ölbildende Gas ist ein Bestandtheil des Gasgemenges in den Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem vorhergehenden ein Bestandtheil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Producte. Das Leuchten der Flamme des Leuchtgases, unserer Lampen und Kerzen ist zum grossen Theil von diesem Gase abhängig. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das ölbildende Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Alkohol oder Weingeist. Die Theorie dieses Vorganges kann erst in der organischen Chemie erörtert werden. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

1 Vol. ölbildendes Gas erfordert zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas und giebt damit zwei Volumina Kohlensäuregas und Wasser. Demnach ist der Wasserstoff in diesem Gase mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden, wie im Sumpfgase. Es bestände demnach aus: Volumenverhältnisse.

2 Vol. Wasserstoff	0,1384
1 „ Kohlenstoffdampf. . . .	0,8292
1 Vol. ölbildendes Gas	0,9676

Dieses berechnete Gewicht eines Volumens stimmt mit dem gefundenen specifischen Gewichte so gut wie möglich überein. Die einfachste Formel für das ölbildende Gas wäre demnach: CH. Man hat aber Gründe, diese Formel für das ölbildende Gas zu vervierfachen. Es ist seine Formel nämlich C_4H_4. Ein Aequivalent besteht daher aus:

8 Vol. Wasserstoff	0,5536
4 „ Kohlenstoff	3,3168
1 Aeq. C_4H_4 4 Vol.	$\frac{3,8704}{4} = 0,9676.$

Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Sowohl das leichte als das schwere Kohlenwasserstoffgas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet, und von dem Gehalte eines derartigen Gasgemenges an ölbildendem Gase ist vorzugsweise die Leuchtkraft der Flammen unserer Leuchtstoffe, und sonach ihr Werth abhängig. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Die Leuchtkraft der Flammen ist vorzugsweise von ihrem Gehalte an ölbildendem Gase abhängig.

Wärmeentwickelung. Die Bestandtheile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt, allein bevor diese Endproducte gebildet werden, bilden sich namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt verschiedene intermediäre Producte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe, und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung eines organischen Körpers mit Flamme abhängig.

Brennen alle Körper mit Flamme? Nein! Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme. Kohle und Eisen, wenn sie verbrennen, bilden keine Flamme, sie glühen nur, ölbildendes Gas dagegen, Phosphor, Wasserstoff, Schwefel verbrennen mit Flamme, ebenso alle organischen Körper. Woher nun dieser Unterschied, und was ist überhaupt die Flamme?

Jede Flamme ist ein brennendes Gas oder ein bis zum Glühen erhitzter gasförmiger Körper. Wenn daher ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Und dies ist nun in der That bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur und die durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlensäure ist kein brennbares Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines ebenfalls feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxydul-Oxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger fester Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst flüchtig werden, oder gasförmige brennbare Producte liefern. Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, weil es nicht der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Oel, Talg, Holz brennen mit Flamme, weil sich bei der Verbrennung dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Sumpfgas und ölbildendes Gas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloss glüht, und einem andern, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, dass im ersteren Falle ein feuerbeständiger Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Die Flammen sind stark oder wenig leuchtend.

Die Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend. Nichtleuchtend sind die Flammen, wenn es reine Gase sind, die brennen, leuchtend dagegen, wenn ein fester Körper als Verbrennungsproduct entsteht, dessen Theilchen, in der Flamme schwebend er-

halten, darin ins Weissglühen gerathen und dadurch so viel Licht ausstrahlen, dass die Flamme leuchtend wird. Die Bedingung des Leuchtens einer Flamme besteht daher in der Gegenwart fester körperlicher Theile in der Flamme, welche durch ihre Verbrennungswärme zum Weissglühen gebracht werden. Die Flamme des brennenden Phosphors ist stark leuchtend, weil bei der Verbrennung des Phosphors Phosphorsäure erzeugt wird, im wasserfreien Zustande bekanntlich ein fester Körper, der in der Flamme zum Theile schwebend erhalten ins Weissglühen geräth. Die Flamme des brennenden Schwefels ist dagegen wenig leuchtend, weil die gebildete schweflige Säure in Gasform entweicht.

Bei den Kerzen-, Lampen- und Leuchtgasflammen ist es der glühende Kohlenstoff, der sie leuchtend macht.

Bei unseren Kerzen- und Lampenflammen, sowie bei der Flamme des Leuchtgases, ist es der glühende Kohlenstoff, der diese Flammen leuchtend macht. Unter den bei der Verbrennung obiger Leuchtstoffe auftretenden brennbaren Gasen ist das ölbildende ein sehr kohlenstoffreiches Gas. Dieses verbrennt nun keineswegs gleich zu Wasser und Kohlensäure, sondern zerfällt zunächst in Sumpfgas und Kohle, welche letztere sich in Gestalt sehr kleiner suspendirt erhaltener Theilchen in der Flamme ausscheidet, hier weissglühend wird und das Leuchten derartiger Flammen bedingt. Erst wenn dieser Kohlenstoff an den Rand der Flamme gelangt und hier mit der Luft in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt er zu Kohlensäure. Hält man einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, in die Kerzenflamme, so schlägt sich darauf Russ, d. h. fein zertheilter Kohlenstoff nieder, der in Folge der Temperaturerniedrigung nicht mehr fortglühen oder verbrennen konnte, und sich daher auf den abkühlenden Körper absetzt. Rauch und Russ von gewöhnlichen Brennmaterialien entstehen stets nur in Folge unvollständiger Verbrennung und indem der Kohlenstoff, der in der Flamme glühend suspendirt war, nicht weiter verbrannt, sondern ausgeschieden wird. An unserer Kerzenflamme kann man drei Theile unterscheiden (s. Fig. 145): einen inneren Theil *a a'*, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsproducte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark leuchtende Hülle *e f g*, in welcher die theilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht: vom ölbildenden Gase sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Theils der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saum *b c d*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Theil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heissesten. Es gelingt leicht, eine nichtleuchtende Flamme leuchtend zu

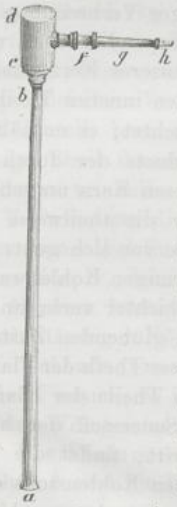
Fig. 145.

Eine nichtleuchtende Flamme kann leuchtend

machen, indem man einen festen, feuerbeständigen, des Erglühens fähigen Körper in feiner Vertheilung in dieselbe bringt. Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes, so wird dieselbe, da der Körper hier nicht in feiner Vertheilung vorliegt, zwar nicht selbst stark leuchtend, allein der Platindraht geräth in heftiges Glühen und verbreitet starken Lichtglanz. Richtet man die Spitze der fast unsichtbaren Knallgasflamme gegen einen Kreidecylinder, so wird derselbe ins Weissglühen gebracht und verbreitet ein glänzendes Licht (Drummond's Licht). Umgekehrt können wir leuchtende Flammen zu nichtleuchtenden machen durch alle jene Momente, durch welche eine raschere Verbrennung des glühend ausgeschiedenen Kohlenstoffs bewirkt wird. So durch verstärkte und vervielfältigte Luftzufuhr. Treibt man atmosphärische Luft in den inneren Raum der Flamme, so wirkt sie oxydirend auf die hier sich aus dem Dochte erhebenden Gasgemenge, und es kann kein fester Kohlenstoff glühend ausgeschieden werden, da er sogleich zu Kohlensäure verbrannt wird. Es vermindert sich daher die Leuchtkraft der Flamme bedeutend, ebenso ihr Umfang, ihre Hitze dagegen wird bedeutend gesteigert. Im Allgemeinen steht die Hitze einer Flamme im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Umfange und zu ihrer Leuchtkraft. Je vollständiger nämlich eine Verbrennung, desto grösser ist die dadurch erzeugte Hitze. Durch Beförderung des Luftzutritts kann der Glanz eines Lichtes nur so lange gesteigert werden, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung nicht verhindert wird. Es kommt sonach hier auf das Maass der Luftzufuhr an. Ist sie sehr bedeutend, so wird kein glühender Kohlenstoff mehr ausgeschieden, die Flamme wird klein, wenig leuchtend, aber sehr heiss. Ist sie dagegen zu gering, so wird der Kohlenstoff zum Theil unverbrannt in die Luft emporgerissen, und das ist die Ursache des Rauchens der Flammen.

und eine leuchtende nichtleuchtend gemacht werden.

Fig. 146.



Grund des Rauchens der Flammen.

Das Löthrohr.

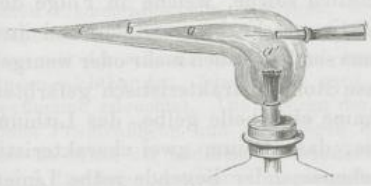
Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen dient das Löthrohr, ein Instrument, welches in der analytischen Chemie unentbehrlich ist und dessen nähere Beschreibung und Anwendung dieser letzteren Doctrin zukommt. Einen Begriff von diesem Instrumente giebt Fig. 146.

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittelst des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Löthrohrspitze, aus einer sehr feinen Oeffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Fig. 147 versinnlicht, so erhält man eine aus oben erörterten Gründen sehr wenig leuchtende, aber sehr heisse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprocess stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges nun durch die Maschen des stark wärmeleitenden und folglich abkühlenden Metalls wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprocess wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte betritt.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

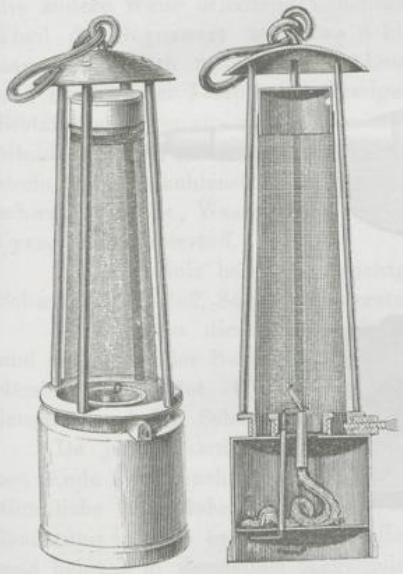
Fig. 147.



Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 148 und Fig. 149, ist eine einfache Oellampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratzoll 780 bis 800 Maschen enthält.

Davy's Grubenlampe.

Fig. 148. Fig. 149.



Betritt der Arbeiter mit dieser Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden, so gelangt natürlich das explosive Gasgemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Innern der Lampe eine blaue Flamme oder die Flamme verlängert sich, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie verlischt. Zeigt sich im Innern der Grubenlampe die blaue Flamme, so muss sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Innern sehr heiss wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach aussen fortpflanzen könnte.

Flammen zeigen verschiedene Färbungen. Die Färbungen der Flammen sind abhängig von denjenigen, welche die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Stoffe im glühenden Zustande annehmen. So ist die Flamme des Leuchtgases weiss, die des Schwefels blau, Kupfer

Verschiedene Färbungen der Flammen.

ertheilt der Flamme eine grüne, Phosphor eine weisse, Natron eine gelbe, Strontian eine rothe Farbe etc. Man macht von dieser Thatsache in der analytischen Chemie und der Feuerwerkskunst Anwendung.

Leuchtende Flammen, und namentlich solche, welche in Folge der Gegenwart gewisser fester Stoffe eine bestimmte Färbung zeigen, und ihre Strahlen durch ein stark brechendes Prisma senden, geben mehr oder weniger deutliche farbige Spectra mit für gewisse Stoffe charakteristisch gefärbten hellen Linien; so giebt die Natriumflamme eine helle gelbe, das Lithium eine purpurrothe und eine gelbe Linie, das Cäsium zwei charakteristische blaue, das Rubidium zwei nahe nebeneinander liegende rothe Linien u. s. w. Dieses Verhalten benutzt man in der analytischen Chemie, um auch die geringsten Spuren von gewissen Stoffen noch mit Sicherheit zu erkennen (Spectralanalyse). So hat man berechnet, dass man auf diese Weise noch $^1/_{3000000}$ Milligramm Natron mit Sicherheit zu erkennen vermag. Auch hat man durch dieses Verfahren neue Elemente entdeckt, so das Cäsium, Rubidium und Thallium. Den Apparat, der zur Beobachtung der gefärbten Flammenspectra dient: das Spectroskop, versinnlicht Fig. 150.

Spectral-analyse.

Fig. 150.

$\frac{1}{6}$

Mittelst dieses Apparates lässt man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein Prisma fallen, und beobachtet dann das so erzeugte Spectrum mittelst eines Fernrohrs.

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte ist das Prisma *A* befestigt. *B* ist das Beobachtungsfernrohr, *C* ist ein Fernrohr, dessen Ocular herausgenommen und

durch ein Stanniolblatt ersetzt ist, in dessen Mitte ein senkrechter Spalt eingeschnitten ist. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtende Flamme man an der Oese eines Platindrahts die Substanzen bringt, deren Flammenspectrum untersucht werden soll. Das Rohr *D* trägt eine photographische Abbildung einer Millimeterscale, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scale wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Kerzenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *D* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *C* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *C* kommenden gefärbten Lichtes entstehenden Spectren, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *D* befindlichen Scale an einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectrallinien unmittelbar auf der Scale abgelesen werden können. Die Flammenspectra gewisser Substanzen sind nämlich auch dadurch charakterisirt, dass die Linien darin eine unveränderliche bestimmte Lage haben.

Leuchtgas. Unter Leuchtgas versteht man durch trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Fichtenharz und anderen kohlenstoffreichen organischen Stoffen erhaltene Gasgemenge, welche die Fähigkeit besitzen, angezündet mit leuchtender Flamme zu brennen. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft zum Theil der Gegenwart von etwa 6 bis 10 Proc. ölbildendem Gase, dann namentlich auch mehrerer dem Leuchtgase dampfförmig beigemengter und bei niederer Temperatur flüssiger, ölartiger Kohlenwasserstoffe. Die Bestandtheile des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases sind: Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, flüssige Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure, Wasserdampf und geringe Mengen anderer Stoffe, wie Cyan, Chlorwasserstoff. Leuchtgas.

Das aus Holz bereitete Leuchtgas enthält weder Ammoniak, noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure.

Die meisten dieser Bestandtheile beeinträchtigen die Leuchtkraft, und ein rationeller Betrieb ist auf die möglichst vollständige Beseitigung derselben gerichtet. Dies gilt namentlich von Ammoniak, von der Kohlensäure und den Schwefelverbindungen.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigenthümliche liegt daher nur darin, dass bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Theile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und Verbrennung des Gases von einander nach Ort und Zeit geschieden sind. Der Vortheil der Gasbeleuchtung liegt in der Erzeugung eines helleren, schöneren Lichtes ohne Docht, in der Bequemlichkeit der Handhabung desselben, und in der Verwendung von wohlfeilen, sehr verbreiteten Materialien, die direct zu diesem Zwecke nicht angewendet werden könnten. Dass bei der Zer-

setzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Clayton 1664, die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerthen, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der Gasbeleuchtung ist aber Murdoch (1792 bis 1796). 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strassenbeleuchtung angewandt. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig. Die Holzgasbeleuchtung ist eine Entdeckung Pettenkofer's in München (1849).

Chemische Technik und Experimente.

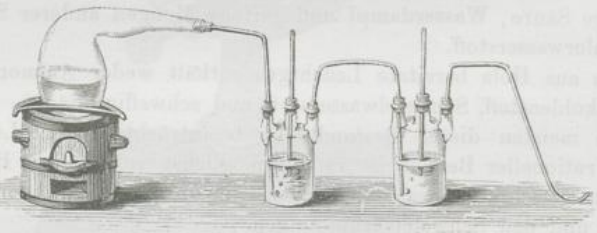
Darstellung von Sumpfgas.

Zur Darstellung reinen Sumpfgases wird eine innige Mischung von trockenem essigsauren Natron und Kalkhydrat, oder besser einem Gemenge von Kali- und Kalkhydrat, wie man es durch Zusatz von gepulvertem gebrannten Kalk zu reiner concentrirter Kalilauge erhält, in einem an einem Ende verschlossenen Flintenlaufe, an dessen anderes Ende eine Gasleitungsröhre angepasst ist, zum Glühen erhitzt, und das Gas über Wasser aufgefangen. Eine Glasretorte, wie es auch wohl vorgeschlagen wird, zu nehmen, ist nicht rathsam, da dieselbe gewöhnlich springt. Man erhitzt den das Gemenge enthaltenden Flintenlauf zum Glühen, indem man ihn durch einen Ofen steckt, der mit glühenden Kohlen gefüllt wird.

Darstellung des ölbildenden Gases.

Die zweckmässigste Methode der Darstellung des ölbildenden Gases ist folgende durch Fig. 151 versinnlichte. In einen geräumigen Kolben oder eine ge-

Fig. 151.



räumige Retorte bringt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Alkohol und 5 bis 6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure, und so viel feinen vorher gereinigten Sand, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. An die Retorte oder den Kolben, worin sich das Gemisch befindet, fügt man zwei Waschflaschen an, von denen die eine Wasser, und die andere Kalilauge enthält, und befestigt an die letztere die Gasleitungsröhre, welche in die pneumatische Wanne, die mit warmem Wasser gefüllt ist, führt. Die Retorte wird hierauf im Sandbade erhitzt, und das sich entwickelnde Gas durch die Waschflaschen geleitet, wo es von mit übergerissener Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäure befreit wird. Es wird wegen seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in kaltem Wasser über warmem aufgefangen. Von 50 Grm. Alkohol von 80 Proc. erhält man auf diese Weise über 22 Liter Gas.

Zur Erläuterung der wichtigeren Eigenschaften und Beziehungen des ölbildenden Gases können folgende Versuche dienen: Versuche mit ölbildendem Gase.

Eine mit Metallfassung und Hahn versehene tubulirte Glasglocke fülle man in der pneumatischen Wanne mit ölbildendem Gase. Wenn die Glocke mit Gas gefüllt ist, schiebe man sie, ohne sie aus dem Wasser herauszuheben von der Brücke weg, und drücke sie, indem man gleichzeitig den Hahn öffnet, und das ausströmende Gas durch einen Gehülfen anzünden lässt, in das Wasser der pneumatischen Wanne herab. Das Gas brennt dann aus der Tubulatur der Glocke mit einer mehr wie schuhhohen leuchtenden Flamme heraus.

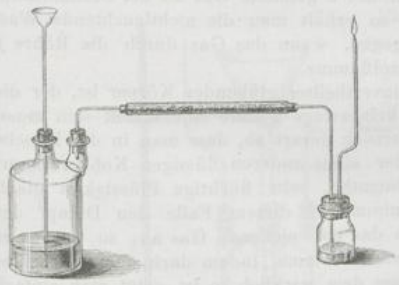
Man fülle ein Gasometer, das vorher sorgfältig gereinigt wurde, und namentlich keine Spur Sauerstoff enthalten darf, mit ölbildendem Gase an, und befestige hierauf an die Ausströmungsöffnung desselben eine nach aufwärts gerichtete in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre. Lässt man nun das Gas ausströmen, so brennt es mit einer schmalen, blendend hellen Flamme, ähnlich der des Leuchtgases, heraus. Hält man in die Flamme eine weisse Porzellanplatte, so setzt sich darauf Kohlenstoff in Gestalt von Russ ab. Befestigt man auf die Glasröhre luftdicht die verschiedenen Arten der Gasbrenner, und zündet dann das ausströmende Gas an, so erhält man die diesen Gasbrennern eigenthümlichen Flammen (Fledermausflügel, Fischschwanzbrenner, einfacher Strahl etc.). Um die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem ölbildenden Gase durch Chlor zu zeigen, füllt man einen auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder zu $^2/_3$ mit Chlorgas, und lässt nun dazu rasch, indem man es aus einem damit gefüllten Gasometer zuführt, ölbildendes Gas treten, so dass derselbe völlig gefüllt wird. Nimmt man hierauf den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt von der Brücke, stellt ihn aufrecht, und nähert der Oeffnung desselben einen brennenden Körper, so entsteht, indem der Wasserstoff des ölbildenden Gases sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, eine schwache Verpuffung, und der ausgeschiedene Kohlenstoff steigt als eine dichte Rauchwolke in die Höhe.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flammen bedingenden Momente können folgende Versuche angestellt werden:

Versuche zur Erläuterung der Theorie der Flamme.

Man entwickele Wasserstoffgas, und lasse dieses aus einer feinen Spitze ausströmen. Angezündet brennt es mit kaum sichtbarer, schwach gelblicher Flamme.

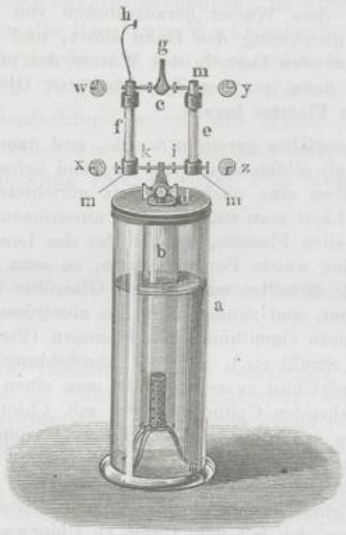
Fig. 152.



In einem zweiten Apparate entwickele man ebenfalls Wasserstoffgas, lasse dieses aber durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich ein flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoff, Steinöl oder Benzol oder dergleichen, befindet. An diese Flasche füge man, wie es Fig. 152 versinnlicht, die Ausströmungsröhre, eine bajonettförmig gebogene und in eine feine Oeffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es nun, da es den flüssigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, leuchtender weisser Flamme, und hält man eine kalte weisse Porzellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Russ nieder. Für das Gelingen dieses Versuchs ist es wesentlich, dass die Röhre, welche den Wasserstoffentwickelungsapparat mit der das Steinöl oder Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom giebt, und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer permanenten Flamme entzünden lässt.

Noch bequemer lässt sich dieser Versuch mittelst des von Böttger angegebenen Apparates Fig. 153 anstellen:

Fig. 153.



a ist ein etwas über die Hälfte mit Salzsäure gefüllter Glascylinder, auf dessen Boden sich ein siebartig durchlöchertes mit groben Zinkstücken gefülltes Kupfergefäss auf drei Füssen stehend befindet. Der engere unten offene, oben in den Deckel eingelassene Glascylinder *b* dient zur Aufnahme des Wasserstoffgases, und setzt sich nach oben in eine mit dem Hahn *d* versehene Metallröhre fort. Der obere Theil des Apparats besteht aus zwei senkrecht in Metallfassungen eingekitteten Glasröhren *e* und *f*; beide sind durch die horizontal angebrachten messingenen Communicationsröhren, an deren Seiten sich die Schräubchen *m m m* befinden, mit einander verbunden. Die Glasröhre *f* ist mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit Benzol getränkt sind. Das obere Ende der Messingfassung der Röhre *f*, an welchem eine den Platinschwamm *h* tragende elastische Feder befestigt ist, ist abschraubbar. *g* ist der Gasbrenner, und *i k* sind die beiden rechtwinklich durchbohrten Hähne, welche in horizontaler Stellung bei geöffnetem Haupthahn *d* das Wasserstoffgas unvermischt durch die Glasröhre *e* nach dem Brenner *g* führen, wie aus der Durchschnittszeichnung der Stellung dieser Hähne *y z* zu ersehen ist. Dreht man dagegen den Hahn *k* von links nach rechts, und den Hahn *i* von rechts nach links, so dass sie senkrecht stehen, und ihre Durchbohrungen wie bei *w* und *x* erscheinen, so nimmt beim Oeffnen des Haupthahns *d* das Wasserstoffgas seinen Weg durch den mit Benzol getränkten Bimsstein. Entzündet man nun in dem einen Falle das durch die leere Röhre *e* geleitete Gas an der Brennermündung *g* mittelst des Platinschwamms *h*, so erhält man die nichtleuchtende Wasserstoffgasflamme. Im anderen Falle dagegen, wenn das Gas durch die Röhre *f* in den Brenner tritt, die leuchtende Benzolflamme.

Um zu zeigen, dass es immer ein feinvertheilter glühender Körper ist, der die Flamme leuchtend macht, dass es aber keineswegs gerade Kohlenstoff sein muss, ändert man den soeben beschriebenen Versuch derart ab, dass man in die Flasche des Apparates Fig. 152 statt Benzols oder eines anderen flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas Chromsuperchlorid, eine blutrothe, sehr flüchtige Flüssigkeit giebt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromsuperchlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer sehr leuchtenden, grünlich weissen Flamme, indem darin fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dass dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dadurch dieselbe leicht verstopft werden kann, so ist es gut, dieselbe nicht zu enge zu machen.

Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

Man hält in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe oder einer Kerze ein

Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Versuch zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

Hält man über den Brenner, ein paar Linien von demselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtsiebes, und entzündet das durch selbes strömende Gas oberhalb des Siebes, so brennt es hier, die Flamme setzt sich aber nicht durch das Sieb hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben.

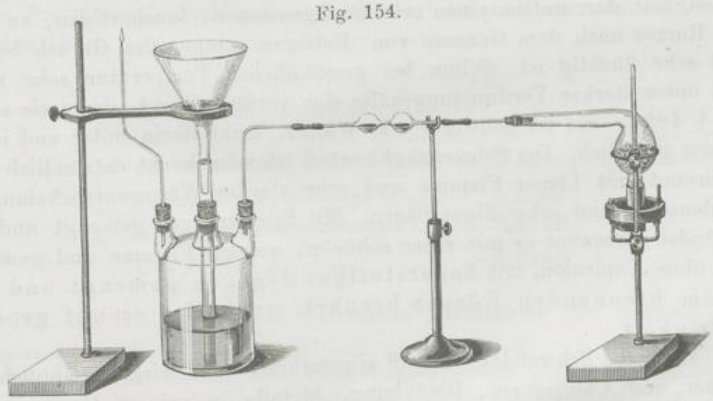
Zündet man dagegen das Gas an der Ausströmungsöffnung an, und hält dann das Sieb in die Flamme, so brennt es nur unterhalb, aber nicht oberhalb desselben. Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

Man stellt eine grosse Glasglocke mit der Oeffnung nach oben auf ein passendes Stativ, und giesst in die Glasglocke etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun einen an einem Drahte befestigten brennenden Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber nicht einen Wachsstock, sondern die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe.

Die Bildung von Leuchtgas bei der trockenen Destillation der Steinkohlen versinnlicht nachstehender Versuch: In eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, oder auch wohl in einen an einem Ende verschlossenen Flintenlauf bringt man gröblich gepulverte Steinkohlen, und fügt daran eine Kugelröhre, und an diese eine Wulf'sche Flasche an, auf deren Boden sich etwas gelöschter Kalk, oder wohl auch Kalkmilch befindet. An den äusseren Tubulus der Wulf'schen Flasche befestigt man eine zu einer feinen Oeffnung ausgezogene bajonettförmig gebogene Glasröhre, oder eine solche, an der ein Gasbrenner angebracht ist, und in den mittleren eine weite tief in die Flasche herabreichende Glasröhre, in welche ein grosser Trichter eingesenkt ist. Man erhitzt hierauf die Retorte oder den Flintenlauf zum Glühen, und nähert nach einiger Zeit der Ausströmungsöffnung einen brennenden Körper. Das entweichende Gas wird mit heller, leuchtender weisser Flamme brennen und die Flamme wird sich verstärken, wenn man durch den Trichter in die Flasche Kalkwasser in ununterbrochenem Strahle eingiesst. In der Kugelröhre und Wulf'schen Flasche sammelt sich Theer und Theeröl an, und die Kohlensäure, schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff werden vom Kalk zurückgehalten. Fig. 154 versinnlicht den Apparat. Darstellung von Leuchtgas im Kleinen.

Wenn man Gaseinrichtung besitzt, lassen sich die verschiedenen Färbungen, Verschieden gefärbte Flammen.

Fig. 154.



die der Flamme durch gewisse Substanzen ertheilt werden, auf folgende Weise zeigen:

Man stellt sechs Bunsen'sche Gaslampen in eine Reihe nebeneinander, und streut auf die aus Gaskohle gefertigten Brenner der ersten etwas Kochsalz, der zweiten etwas Salpeter, der dritten Chlorbaryum, der vierten salpetersauren Strontian, der fünften Borsäure, und der sechsten Kupfervitriol. Zündet man nun die Lampen an, so brennt 1 mit intensiv gelber, 2 mit violetter, 3 mit grünlich-gelber, 4 mit purpurrother, 5 mit intensiv grüner und 6 mit blaugrüner Flamme.

Steht Gaseinrichtung nicht zu Gebote, so kann man den Versuch auch mit Weingeistlampen anstellen, indem man auf den Docht derselben die oben genannten Substanzen streut.

Kohlenstoff und Stickstoff

Kohlenstoff und Stickstoff.

vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Der Charakter dieser Verbindungen aber lässt es zweckmässig erscheinen, sie erst in der organischen Chemie zu beschreiben.

Kohlenstoff und Schwefel.

Kohlenstoff u. Schwefel.

Es ist eine einzige Verbindung dieser beiden Elemente bekannt.

Kohlensulfid. Schwefelkohlenstoff.

Formel CS_2. Aeq. 38. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 15,79; Schwefel 84,21. Specif. Gewicht bei 0° 1,293, bei 15° C. 1,271 (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Dampfes 2,6325 (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Kohlensulfid oder der Schwefelkohlenstoff stellt eine farblose, sehr dünne und bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche einen sehr unangenehmen, lauchartigen, an den der Ructus nach dem Genusse von Rettigen erinnernden Geruch besitzt und sehr flüchtig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter starker Verdunstungskälte sich verflüchtigend, siedet sie schon bei + 48° C. Sie ist schwerer wie Wasser, sinkt darin unter und ist in selbem unlöslich. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und sehr starker Wärmeentwickelung zu Kohlensäure und schwefliger Säure. Mit Stickoxydgas gemengt und angezündet verbrennt er mit einer schönen, weissen Flamme und gewöhnlich ohne Explosion, mit Sauerstoffgas dagegen gemengt und mit einem brennenden Körper berührt, explodirt er mit grosser Heftigkeit.

Wird der Schwefelkohlenstoff eingeathmet, so bewirkt er, ähnlich wie Aether und Chloroform, Betäubung. Metalle in seinem Gase geglüht verwandeln sich in Schwefelmetalle.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist das beste Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Lässt man diese Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und derselbe ist insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich dunkelrosenroth färbt. Bei grösserem Jodgehalt ist die Lösung violettroth bis dunkelroth. Auch mehrere organische Stoffe löst der Schwefelkohlenstoff auf, so Campher, Harze, Oele u. a. m.

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff betrachtet werden als Kohlensäure, in der der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, und in der That, so wie sich die Kohlensäure mit Metalloxyden zu den kohlensauren Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter der sogenannten Sulfosalze zeigen, und in denen der Schwefelkohlenstoff der elektronegative Bestandtheil ist. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauren Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph. Der Schwefelkohlenstoff ist eine Sulfosäure und bildet mit Schwefelmetallen die Sulfocarbonate.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als eine Sulfosäure, und hat es auch wohl Sulfokohlensäure, und seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfocarbonate genannt.

Vorkommen. Schwefelkohlenstoff ist in der Natur noch nicht fertig gebildet angetroffen. Er bildet sich, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet. Geringe Mengen davon sind im Steinkohlengase enthalten. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält den Schwefelkohlenstoff, indem man in einem Porzellanrohr Kohlen zum Glühen erhitzt und nun Schwefeldampf darüber leitet. Darstellung.

Volumenverhältnisse.

In Dampfform enthält der Schwefelkohlenstoff in einem Volumen: Volumenverhältnisse.

1 Vol.	Schwefeldampf	2,2000
$^1/_2$ „	Kohlenstoffdampf . . .	0,4146
1 Vol.	Kohlensulfid	2,6146.

Die durch den Versuch gefundene Dichtigkeit des Kohlensulfiddampfes ist 2,67.

Da aber die Formel des Schwefelkohlenstoffs CS_2 und das Aequivalentvolumen des Schwefels 1 Volumen, jenes des Kohlenstoffs 1 Volumen ist, so sind in einem Aequivalente Schwefelkohlenstoff enthalten:

2 Vol. Schwefeldampf	4,4000	
1 „ Kohlenstoffdampf . . .	0,8292	
2 Vol. CS_2	$\frac{5,2592}{2}$	= 2,6296,

und das Aequivalentvolumen des Kohlensulfides wäre = 2 Volumina.

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff und Chlor vereinigen sich direct weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, doch können auf indirectem Wege mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente dargestellt werden. Diese Verbindungen sind folgende:

Kohlenchlorür.

C Cl. Kohlenchlorür oder Einfach-Chlorkohlenstoff. Farblose Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewicht, in Wasser untersinkend und darin unlöslich. Siedet bei 122° C. Man erhält sie, wenn man den Dampf des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs: $C_2 Cl_3$, durch eine mit Porzellanscherben gefüllte und zum Glühen erhitzte Porzellanröhre leitet.

Kohlensesquichlorid.

$C_2 Cl_3$. Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlensesquichlorid. Farblose Krystalle von campherartigem Geruch, bei 160° C. schmelzend und bei 180° C. siedend. Verdampft aber, ähnlich dem Campher, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Wurde neuerer Zeit als Heilmittel gegen Cholera angewendet. Das Kohlensesquichlorid bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die flüssige Verbindung des ölbildenden Gases mit Chlor: $C_4 H_4 Cl_2$:

$$C_4 H_4 Cl_2 + 8 Cl = 2 C_2 Cl_3 + 4 H Cl,$$

Kohlenchlorid.

$C Cl_2$. Kohlenchlorid oder Zweifach-Chlorkohlenstoff. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,56 specif. Gewicht, von aromatischem Geruch und bei 77° C. siedend. So wie die vorigen im Wasser nicht, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. Ferner beim Zusammenbringen von überschüssigem Chlor und Sumpfgas im Sonnenlicht:

$$C_2 H_4 + 8 Cl = 2 C Cl_2 + 4 H Cl,$$

durch Destillation von Chloroform in einem Strome von Chlorgas im Sonnenlicht, und endlich bei der Einwirkung von Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff:

$$2 CS_2 + 2 Sb Cl_5 = 2 C Cl_2 + 2 Sb Cl_3 + 2 S.$$

Die weiteren Beziehungen dieser Verbindungen finden ihre Erörterung in der organischen Chemie.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den anderen nichtmetallischen Elementen sind nicht oder noch nicht genauer bekannt.

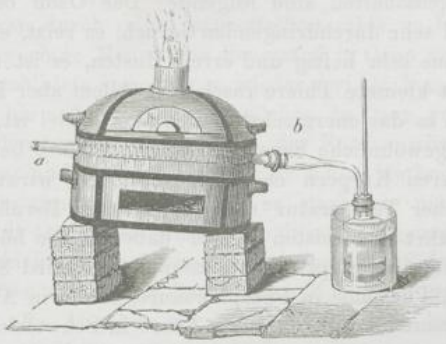
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs behufs eines Collegienversuchs eignet sich am besten der Apparat Fig. 155.

Das durch den Ofen gesteckte Porzellanrohr *ab* wird mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, das eine Ende bei *a* mittelst eines Korks verschlossen, und so weit aus dem Ofen herausragen gelassen, dass der Kork nicht anbrennen kann, das andere Ende *b* mit einem gebogenen Vorstoss versehen, dessen Spitze ein wenig in die als Vorlage dienende und zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche taucht, die bei der Operation in eiskaltem Wasser steht. Man erhitzt nun die etwas geneigt im Ofen liegende Porzellanröhre zum Glühen, trägt dann bei *a* ein Stück Schwefel ein, und verschliesst die Oeffnung gleich wieder mit dem Korke. Der Schwefel schmilzt, fliesst in dem geneigten Rohre gegen *b* zu, verwandelt sich in Dampf, und vereinigt sich nun mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich in der Vorlage, im Wasser derselben untersinkend, zu ölartigen Tropfen verdichtet. Lässt die Dampfentwickelung nach, so bringt man ein neues Stück Schwefel bei *a* ein, und fährt damit fort, so lange sich noch Schwefelkohlenstoff bildet. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff ist noch nicht rein, sondern enthält überschüssigen Schwefel gelöst. Durch Destillation aus einer Retorte im Wasserbade wird er davon befreit.

Fig. 155.



Experimente damit.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs in Stickoxydgas zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgase beschrieben. Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Zweipfund-Flasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst hierauf die Flasche mit dem Kork, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Spahn an einem Stocke, öffnet den Kork, und führt den brennenden Spahn in die Mündung der Flasche. Die Explosion erfolgt augenblicklich, und ist gewöhnlich so heftig, dass das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird.

Dieser Versuch ist daher nur mit grosser Vorsicht anzustellen.

Ozon.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das bei der Elektrolyse des Wassers erhaltene Sauerstoffgas, sowie auch solches, durch welches man zahlreiche elektrische Funken schlagen liess, enthält eine geringe Menge eines Körpers beigemengt, der sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt und nach den

Das Ozon ist wahrscheinlich eine allotropische Modification des Sauerstoffs

bisher darüber angestellten Beobachtungen eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist. Derselbe Körper bildet sich auch unter verschiedenen Bedingungen, wenn man die Imponderabilien und einige chemische Agentien auf atmosphärische Luft einwirken lässt, aber auch hier nur in sehr geringer Menge.

Das Ozon weicht in seinen Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoff in sehr bemerkenswerther Weise ab. Seine bis nun mit Sicherheit festgestellten Eigenschaften sind folgende: Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, es reizt, eingeathmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist überhaupt sehr giftig und tödtet kleinere Thiere rasch, vor Allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dass es das energischste Oxydationsmittel ist, was wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung energisch oxydirend, und führt die meisten Körper dabei in die höchste Oxydationsstufe über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorsäure, Arsen in Arsensäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, Ammoniak in salpetersaures Ammoniak u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dass mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs Tiefste bläut. Das durch Ozon aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzte Jod vereinigt sich nämlich mit dem Stärkemehl zu einem blauen Körper: der Jodstärke. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen führen den Namen Ozonometer, und sind das empfindlichste Reagens auf Ozon, welches aber in allen jenen Fällen unanwendbar ist, wo andere Jod aus Jodkalium abscheidende Substanzen zugegen sind. Auch viele organische Körper werden durch Ozon sehr energisch oxydirt und unter Umständen förmlich verbrannt, d. h. in die einfachsten Verbindungen verwandelt, andere werden dadurch in einer bestimmten, bei einem gewissen Punkte stehenbleibenden Weise verändert. Guajaktinctur wird dadurch gebläut, organische Farbstoffe aber, so namentlich Indigolösung, werden sehr rasch gebleicht. Es ist das Ozon ein sehr energisches Bleichmittel, eben in Folge seiner oxydirenden Wirkungen. Alle diejenigen Substanzen, die sich durch Ozon oxydiren, entozonisiren die ozonisirte Luft, d. h. sie nehmen das Ozon auf, und die rückständige Luft enthält nun den gewöhnlichen Sauerstoff.

und wirkt bei gewöhnlicher Temperatur energisch oxydirend.

Ozonometer.

Ozon ist ein kräftiges Bleichmittel.

Durch Glühhitze wird das Ozon zersetzt, und es bleibt gewöhnlicher Sauerstoff zurück. Lässt man stark ozonisirten Sauerstoff, d. h. solchen, der Jodkaliumstärke energisch bläut, den charakteristischen Geruch des Ozons zeigt u. s. w., durch eine zum Glühen erhitzte Glasröhre streichen, so entweicht daraus gewöhnlicher Sauerstoff, der nicht mehr im Geringsten die Fähigkeit besitzt, Jodkaliumstärke zu bläuen.

Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist übrigens sehr schwankend und, wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung und anderen Momenten abhängig. Vorkommen.

Bildung. Von einer Darstellung des Ozons kann nicht die Rede sein, da eine Methode, sich diesen merkwürdigen Körper in erheblicher Menge zu verschaffen, noch fehlt. Man kann Tausende von elektrischen Funken durch reines Sauerstoffgas schlagen lassen, und immer wird nur eine geringe Menge von Sauerstoff in Ozon verwandelt sein. Schafft man das gebildete Ozon immer wieder fort, so kann man allerdings allen Sauerstoff bis auf das letzte Theilchen in Ozon verwandeln, allein das Fortschaffen besteht eben nur in der Entozonisirung, in der Verwendung des Ozons, und so lässt sich darauf keine Methode der Darstellung gründen. Wenn atmosphärische Luft so stark wie möglich mit Ozon beladen ist, enthält sie immer erst $^1/_{1300}$ dieses Körpers. Die Unmöglichkeit, Ozon sich in grösserer Menge zu verschaffen, ist der Grund, warum die Eigenschaften des reinen Ozons eigentlich noch gar nicht bekannt sind und sich alle Angaben nur auf Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und geringen Mengen Ozon beziehen. Das, was wir von den Eigenschaften derartiger Gemenge kennen, berechtigt uns aber anzunehmen, dass das Ozon im reinen Zustande grossartige Wirkungen hervorbringen müsste. Bildung.

Die Bildungsweisen des Ozons sind sehr mannigfach; es kann nämlich das Ozon auf elektrischem, auf elektrolytischem und auf chemischem Wege erzeugt werden. Lässt man durch reines Sauerstoffgas zahlreiche elektrische Funken aus einer kräftigen Elektrisirmaschine schlagen, oder lässt man sogenannte stille Entladungen durch Sauerstoffgas gehen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons und bläut Jodkaliumstärke merklich. Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittelst eines galvanischen Stroms: das am positiven Pole sich ausscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Der wirksamste Weg zur Ozonisirung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ist aber der chemische: indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man trockenes übermangansaures Kali mit Schwefelsäurehydrat vermischt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, so z. B. des Aethers, und vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen. Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Oele, haben ferner die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichts, sich mit Sauerstoff zu beladen, selben, ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden, zu ozonisiren und ihn an andere oxydable Körper wieder abzugeben. Diese Kör- Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

per wirken also oxydirend und rufen alle charakteristischen Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Man nennt solche Körper Ozonträger. Sie geben zuweilen ihren Sauerstoff ohne Weiteres an oxydirbare Körper ab, zuweilen aber erst unter Mithülfe eines dritten, der ihn von dem einen Körper auf den anderen gewissermaassen überträgt. Solche übertragende Körper sind meist organische, worunter insbesondere die Blutzellen zu erwähnen sind; es gehören dazu aber auch anorganische, wie z. B. Platin, als Platinmohr oder Platinschwamm, und Eisenoxydullösung. Die physiologische Bedeutung dieser höchst merkwürdigen Thatsachen kann erst in der organischen Chemie erörtert werden.

Ozonträger

und Ozon übertragende Körper.

Geschichtliches. Das Ozon wurde von Schönbein 1840 entdeckt, in welchem Jahre er zeigte, dass der sogen. elektrische Geruch von einer eigenthümlichen gasförmigen Materie herrühre, die auch bei der Elektrolyse des Wassers erzeugt werde. Seit jener Periode hat Schönbein sich unablässig mit diesem Gegenstande beschäftigt und die wichtigsten Thatsachen ermittelt; so hat er namentlich auch die Beziehungen des Ozons zu den Ozonträgern, und letzterer zu den übertragenden Körpern entdeckt. Schönbein betrachtet das Ozon als polarisirten Sauerstoff, und zwar als die negativ-active Modification desselben. Nach ihm ist der gewöhnliche inactive Sauerstoff — negativer + positiver Sauerstoff, die sich zu inactivem ausgeglichen haben, ebenso wie sich + und — Elektricität zu dem sogenannten unelektrischen Zustande ausgleichen. In den Oxyden ist der Sauerstoff theils als negativ-activer enthalten, theils als positiv-activer, der negativ-activen Modification giebt er das Symbol $\ominus$ oder $\overline{O}$; der positiven, welche er auch wohl Antozon nennt, das Symbol $\oplus$ oder $\overset{+}{O}$. Dem entsprechend nennt er die Oxyde Ozonide oder Antozonide, je nachdem sie nach seiner Ansicht den Sauerstoff in der negativ- oder positiv-activen Modification enthalten. So wären nach Schönbein die Uebermangansäure und die Untersalpetersäure Ozonide, und er schreibt ihre Formeln $Mn_2 O_2 \overline{O}_5$, und $NO_2, \overline{O}_2$, indem er annimmt, dass von den 7 Aequivalenten Sauerstoff der Uebermangansäure 5 Aeq., und von den 4 Aeq. der Untersalpetersäure 2 Aeq. negativ activ seien, — das Wasserstoff-, Baryum- und Bleisuperoxyd dagegen wären Antozonide, sie enthielten 1 Aeq. Sauerstoff in der positiv-activen Modification. Dies erklärt nach Schönbein die Thatsache, dass Ozon, nach ihm negativer Sauerstoff, durch Zusammenbringen mit den oben genannten Superoxyden sofort zerstört wird, indem gewöhnlicher Sauerstoff entweicht (durch Vereinigung des negativen mit dem positiven entstanden), während die Superoxyde in niedere Oxyde verwandelt sind. Schönbein und Meissner wollen das Antozon $\overset{+}{O}$ auch im ungebundenen Zustande durch Behandlung von Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure erhalten haben, und Meissner wies nach, dass beim Elektrisiren des gewöhnlichen Sauerstoffs neben Ozon eine Materie erzeugt wird, die mit dem chemisch entwickelten Antozon Schönbeins in ihren Eigenschaften übereinstimmt,

Geschichtliches.

Ozon und Antozon. Ozonide und Antozonide.

und die besonders dadurch charakterisirt ist, dass sie Wasserdampf zu Nebel zusammenzieht; allein es erscheint vorläufig dieser Gegenstand noch so wenig reif zu einer elementaren Darstellung, dass ein näheres Eingehen auf denselben hier kaum am Platze wäre. Ausser Schönbein haben Marignac, de la Rive, Baumert, Williamson, Houzeau, Andrews und Tait und Meissner sich eingehender mit dem Ozon beschäftigt.

Chemische Technik und Experimente.

Um die Bildung von Ozon auf elektrischem Wege zu versinnlichen, verfährt man in nachstehender Weise:

Eine kleine, mehrere Zoll hohe, etwa einen Zoll weite Flasche, mit eingeriebenem Stöpsel und zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehen, die, durch entgegengesetzte Punkte der Flasche gehend, so weit in das Innere derselben reichen, dass die einander zugekehrten Drahtenden noch etwa 4 bis 5''' von einander abstehen, wird mit reinem Sauerstoffgase, aus chlorsaurem Kali bereitet, gefüllt, und hierauf das eine ausserhalb der Flasche befindliche Drahtende mit dem ersten Leiter einer kräftigen Elektrisirmaschine, das entsprechende andere Drahtende aber mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt. Lässt man nun einige Minuten lang Funken durchschlagen, so hat nach Verlauf dieser Zeit der Sauerstoff Geruch und Eigenschaften des Ozons angenommen, und bläut Jodkaliumstärke.

Bequemer noch ozonisirt man die Luft und viel stärker durch den von v. Babo construirten Apparat, der darauf fusst, dass da, wo unter starker Spannung der Uebergang der Elektricität durch die Luft ohne Funken, ohne starke Wärme- und Lichtentwickelung stattfindet, sehr viel Ozon erzeugt wird. Der Apparat ist beschrieben in den Berichten über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiberg in Breisgau Bd. II, S. 331, und in Meissner's Schrift: Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863, S. 14 u. s. f.

Die Erläuterung der Bildung des Ozons durch Elektrolyse des Wassers fällt mit dem Experiment der Elektrolyse des Wassers selbst zusammen (vgl. Fig. 41). Man verwendet zu dem Versuche ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser, oder auch wohl eine schwefelsäurehaltige Chromsäurelösung, und es muss die Elektrolyse bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen werden.

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft auf chemischem Wege möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 156 abgebildeten Form und etwa 30 Liter Capacität, bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche, und so viel Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung der Flasche lose mit einem Stöpsel, und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° C. mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird.

Fig. 156.

Mit dieser so ozonisirten Luft lassen sich nun alle für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervorrufen. Für Collegienversuche eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleioxydhydrat bestriche-

ner Papierstreifen wird braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, und Guajaktinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch verlangt einige Zeit).

Um aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure Ozon zu entwickeln, übergiesst man 2 Thle. staubtrockenen übermangansauren Kalis mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat in einem Kolben; das entweichende Sauerstoffgas ist auf das Stärkste ozonisirt, und lässt sich dies durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen. Die energisch-oxydirenden Wirkungen eines Gemisches von übermangansaurem Kali und Schwefelsäure lassen sich in folgender Weise constatiren: Bringt man eine geringe Menge dieses Gemisches zu Aether, Alkohol, Terpentinöl oder einem beliebigen ätherischen Oele, so findet sofort Entflammung derselben statt. Schwefelblumen werden bei der Berührung mit dem Gemische unter explosionsartigem Geräusch momentan in Schwefelsäure verwandelt (Böttger). Die rasche Uebertragung des Ozons von sogenannten Ozonträgern auf dritte Körper durch Vermittelung von Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchen lässt sich durch sehr schlagende Versuche veranschaulichen.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöls auf, was man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterszeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt, und daran erkennt, dass solches Oel die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht, — so bläut sich die Guajaktinctur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung zufügt. Ozonisirtes Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam, nach Zusatz von Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Aehnlich verhalten sich ozonisirter Aether und Bittermandelöl.
