

e Eigen-
t abwei-
inneren
So zeigt
tt er als
schaften
man nur
ingehen,
d. Ein

rie wird

ERSTER THEIL.

METALLOIDE.

METALLFOLDE

ERSTER THEIL

chen
umf

char
chan
Glan
tigk

gen

sch
weg
sch
den
nen
Me
die
me
die

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

Eintheilung
der Grund-
stoffe in Me-
talloide 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 Elektrizität 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 rationelleres Eintheilungsprincip uns noch nicht gekommen scheint und diese Eintheilung bisher immer noch die übliche, überdiess praktisch bequem ist.

Sauerstoff. *Oxygenium.*

Symbol O. Aequivalentgewicht = 8. Atomgewicht: $O = 16$. Moleculargewicht: $OO = 32$. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 16. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) 1,108. Absolutes Gewicht: 1000 Cubikcentimeter bei 0° und 760^{mm} Barometerstand wägen: 1,4336 Grm. = 16 Krith (1 Krith = 0,0896 Grm., dem Gewichte von 1000 C.C. Wasserstoffgas).

Eigenschaf-
ten.

Permanen-
tes farb-,
geruch- und
geschmack-
loses Gas.

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 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 als diese; denn setzen wir das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,108. 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 Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber 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 luftleer gepumpte 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
Glänze, in
kürzerer
Zeit und mit
stärkerer
Wärmeent-
wicklung.

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 Wärmeentwicklung, wie in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspahn bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glänze als in der Luft von Statten und der Spahn wird sehr rasch ver-

zehrt.
dass
in die
verhä
umge
Lichte
dann
selbst
deten
Schwe
nen,
man
brenn
Glimm
hafter
dem d
verhal
Sauer
I
der n
Wir k
und er
einen
rig er
das Ei
Funke
Stahlf
wird,
nen u.
D
geath
Räume
sphäri
auch
viel h
wenn
In
über V
V
stoffen
In frei
in der
stoff er
ein Be
Thier-

zehrt. 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 verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer sehr schönen lasurblauen Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoffe mit lebhafter Lichtentwicklung; 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 Wärmeentwicklung.

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 $\frac{1}{3}$ 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 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.

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

aus Braunstein, 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 giebt dieses 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, das beim Glühen Kohlensäure entwickelt. Auch durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure kann man Sauerstoff erhalten.

aus chlor-saurem Kali, 3. Sehr rein und in grosser Menge erhält man das Sauerstoffgas durch Erhitzen von chloresurem Kalium, 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 dichrom-saurem Kalium und Schwefelsäure etc. Endlich erhält man auch noch Sauerstoffgas durch Erhitzen von dichromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure, durch Erhitzen von Salpeter, durch Zersetzung von Schwefelsäure bei Rothgluth, durch Glühen von schwefelsaurem Zink, durch Behandlung eines Gemisches von Baryumsuperoxyd und dichromsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure, endlich durch Erwärmung einer Chlorkalklösung mit etwas Kobaltperoxyd oder mit Kupferoxydhydrat, oder einer geringen Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupfer oder Chlorkupfer.

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 verschie-

Oxydation.

Oxydationsstufen.

denen Verbindungsverhältnisse eines Körpers mit Sauerstoff nennt man seine Oxydationsstufen.

Der Act der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwicklung, 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 Wärmeentwicklung. 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 wägt, 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 Waxes 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 welcher die gasförmigen Verbrennungsproducte unserer Brennmaterialien fixirt 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 Wärmeentwicklung 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

Verbrennung

und Verbrennungstheorie.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

sehr verschiedener, 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, als die Entzündungstemperatur.

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 Lichtentwicklung glänzender und die Wärmeentwicklung 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 Wärmeentwicklung, so bezieht sich das nur auf die Verbrennung im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft. Im weiteren Sinne ist Verbrennung: jede unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich gehende chemische Vereinigung zweier Körper überhaupt. Der Sauerstoff hat nämlich wohl vorzugsweise, aber nicht ausschliesslich die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern unter Licht- und Wärmeentwicklung 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, 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 Wärmeentwicklung 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 Wärmeentwicklung 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 abgibt 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
Sauerstoff-
gas aus.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde ums Jahr 1774 ungefähr gleichzeitig von Priestley in England und Scheele in Schweden entdeckt. Lavoisier bewies durch eine Reihe sehr ingenöser 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 anti-phlogistischen 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 verlor, 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

Geschicht-
liches.

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 J. 1789, dem ersten Jahre der ersten französischen Revolution, in seinem *Traité élémentaire de Chimie* nieder. Den Sauerstoff nannte er zuerst Oxygen oder Oxygenium, von $\alpha\gamma\upsilon\gamma$ und $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$: Säure-erzeugender Stoff, indem er irrthümlich glaubte, dass der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil jener Verbindungen sei, deren allgemeinere Charaktere wir später näher auseinandersetzen werden und die man Säuren, Acida, nennt.

Chemische Technik und Experimente.

Aufsammlung von Gasen.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwicklung 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 Gasentwicklung stattfindet: die Entwicklungsgefässe, mittelst durchbohrter Körke mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer unteren 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 Glasylinder, eine Flasche, oder eine sogenannte Glasglocke, 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 Glasylinder 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 Gasentwicklung 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 Gasentwicklungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Zu
mässigs

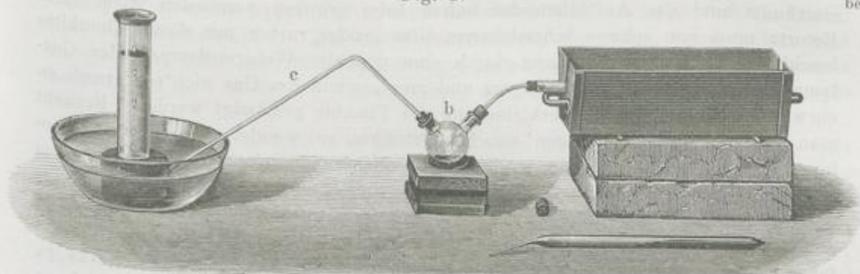


Ma
Glase,
selben
pelt tub
senden
taucht i
glühend
setzung
Abkühl
das Wa
cylinder
leitungs
offene R
abgebild
We
stellung
Experim
silberoxy
Rei
den geg
feil. Zu

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rothem Quecksilberoxyd dient am zweckmässigsten der Apparat Fig. 2.

Darstellung
des Sauer-
stoffs aus
Quecksil-
beroxyd,

Fig. 2.

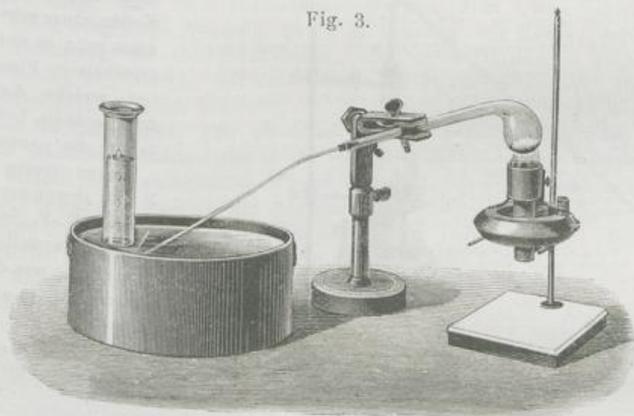


Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und verbindet das offene Ende derselben mittelst eines luftdicht schliessenden durchbohrten Korks mit der doppelt tubulirten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut 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 Zersetzung 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 Glaszylinder 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 chloresaurom Kalium und bei aus chlor-saurom Kali, den gegenwärtigen Preisen dieses im Handel vorkommenden Salzes ziemlich wohlfeil. Zur Darstellung in nicht zu grossem Maassstabe dient der Apparat Fig. 3.

Fig. 3.



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 Thonkitt 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 Entwicklungsgefäss sehr zweckmässig jene schmiedeeisernen Flaschen an, in denen das Quecksilber versendet wird. In die Oeffnung derselben befestigt man einen Flintenlauf, dessen anderes Ende an die Gasleitungsröhre luftdicht gepasst ist. Die schmiedeeiserne Flasche wird geneigt in einen Ofen gelegt und durch Kohlenfeuer erhitzt. Um Verkohlungen des die Gasleitungsröhre verbindenden Korks zu verhüten, umgibt man den Flintenlauf in der Nähe des Korks mit einem Tuche, welches man während der ganzen Dauer der Operation nass erhält.

aus Braunstein,

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.

Man nimmt dann die Entwicklung des Gases am zweckmässigsten in dem Apparate Fig. 4 vor.

Die schmiedeeiserne Flasche *a* wird mit gepulvertem und gut getrocknetem

Fig. 4.

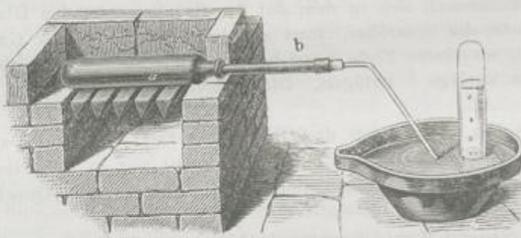
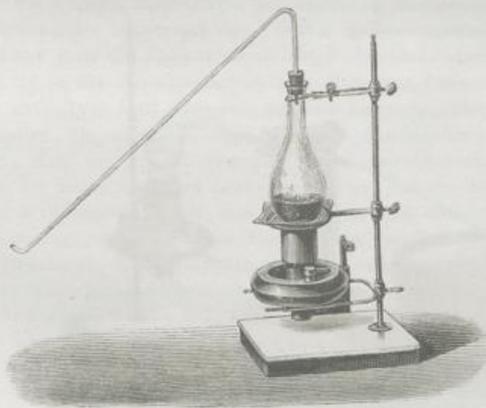


Fig. 5.



Braunstein gefüllt, hierauf an selbe ein Flintenlauf *b* 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 entzündet. 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.

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus dichromsaurem Kalium u. Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben, an den eine Gasleitungsröhre ge-

passt
übergi
bildet.
Gaslan
stein
zu bes
zusetz
bedarf

B
nicht
sehr g
bei M
ten E
freiem

S
zu ein
kleine
einige
zufügt
80° C.

D
vorhin
jüngst
in sch
durch
füllte
Gase
dünn
und

wick
schlie
dureh
Weis
ist d
len r

aus r
ma
sige
Anw
Gase
schlu
ganz
das

gelin
leitu
Erw
zum
allm
auf
bung
gelin

v

passt hat. 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. 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. 5 stellt den Apparat dar, der einer näheren Beschreibung nicht bedarf.

aus Braunstein und Schwefelsäure.

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 Entwicklungsmaterialien leicht geschieht, so springen beim Erhitzen über freiem Feuer fast unfehlbar die Kolben und die Operation ist verdorben.

Sehr reines Sauerstoffgas erhält man, wenn man guten Chlorkalk mit Wasser zu einem Brei zerreibt, denselben in einen geräumigen Glaskolben bringt, eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd oder Chlorkupfer und einige erbsengrosse Stücke von Paraffin (um das Aufschäumen zu vermeiden) hinzusetzt und, nachdem eine Gasleitungsröhre luftdicht aufgesetzt ist, auf 70° bis 80° C. erwärmt. Die Ausbeute aber ist ziemlich gering.

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 ∞ förmiges Rohr in eine etwa 5 Liter fassende, mit Ziegelstücken angefüllte Retorte, die zum Rothglühen erhitzt ist, treten und leitet die ansströmenden 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 Gasentwicklungen 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 Kittten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwicklung 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 Entwicklungsgefässe aus der Gasleitungsröhre keine

Luftdichter Verschluss.

Gasblasen aus und bleibt nachher der Stand des Wassers ausserhalb und innerhalb der Gasleitungsröhre gleich, so schliesst der Apparat nicht und es muss nachgeholfen werden.

Aufbewahrung von Gasen.

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 perpendicular aus dem Wasser der Wanne. Das in der Tasse zurückbleibende Wasser schliesst, wie Fig. 6 zeigt, die Mündung des Cylinders

Fig. 6.

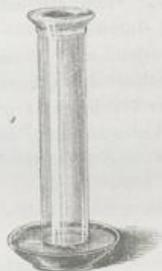


Fig. 7.



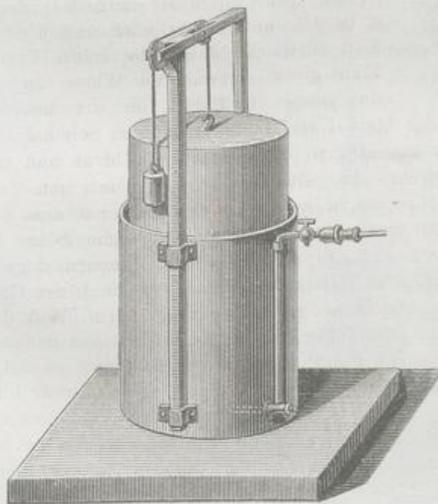
von der atmosphärischen Luft ab. Sind Flaschen mit Gas zu füllen und dasselbe aufzubewahren, so zieht man sie in dem Maasse, als sie gefüllt sind, von der Brücke der pneumatischen Wanne, ohne ihre Stellung zu ändern, verkorkt sie mit der Mündung nach unten, unter Wasser, hebt sie hierauf heraus und stellt sie in Gefässe, welche so weit mit Wasser gefüllt und tief genug sind, um die Mündung von der Luft abzusperren. Fig. 7 macht die Art der Aufbewahrung von Gasen in Flaschen deutlich.

Gasometer.

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 Gasometer oder besser Gasbehälter an. Eine sehr einfache, billige und zweckmässige Vorrichtung dieser Art ist in Fig. 8 abgebildet.

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

Fig. 8.



in ersteres herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äusseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein unter 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

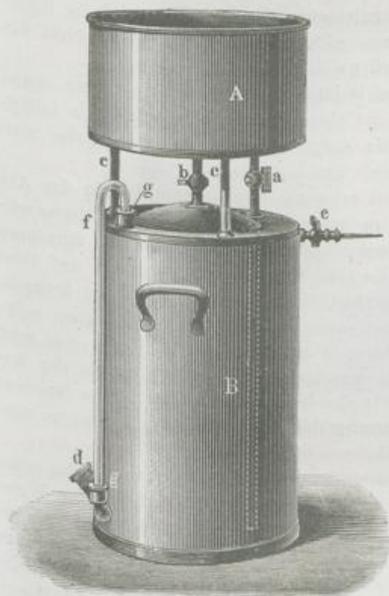
Luft d
nach a
verbind
Gas in
sein Ge
verring
schwert
mit ver
Ein
dar. D

tere ganz
Gasomete
führt dur
ren Gefä
fließt. I
Verbindu
in ihr (si
des Gasom
man aus
Wasser,
öffnet die
melt sich
den unter
nimmt.
so öffnet

Luft durch den geöffneten Hahn entweicht. Wenn man alsdann das offene nach aussen gehende untere Röhrenstück mit dem Gasentwicklungsapparate 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.

Ein in den Laboratorien ebenfalls sehr gebräuchliches Gasometer stellt Fig. 9 dar. Dasselbe ist aus Kupfer oder wohl auch aus Zinkblech verfertigt und besteht

Fig. 9.



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* 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 un-

tere 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 Cylinder 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.

Experi-
mente mit
Sauerstoff-
gas.

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.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 10, befestigtes 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 Sauerstoffgas 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.

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. 11.

Fig. 11.



derselben etwa $\frac{1}{3}$ Zoll hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 12.

Fig. 12.



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 $\frac{1}{3}$ Zoll hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 12. 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.

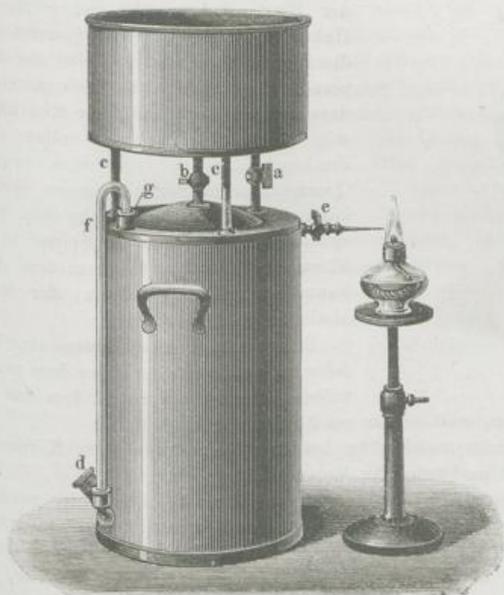
Die Verbrennung des Eisens lässt sich auch mittelst eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers bewerkstelligen, indem man das aus einem Ansatzrohre bei *e*, Fig. 13, ausströmende Sauerstoffgas in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe oder Gaslampe leitet, und in diese eine Stahluhrfeder oder einen Eisendraht

bringt,
durch

Platin
er wol
Hitze
schrieb
Luftstr
peratur
diese
richtung
D
chen V
hülse
sehen
ten W
sich er
rend e
in die
ringsu
in wel
dieser
weil s
heraus
gefüllt

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 rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weissglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird. Bei Weitem am brilliantesten lässt sich die Verbrennung des Eisens mittelst der sogleich zu beschreibenden Mitscherlich'schen Lampe bewerkstelligen.

Fig. 13.



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

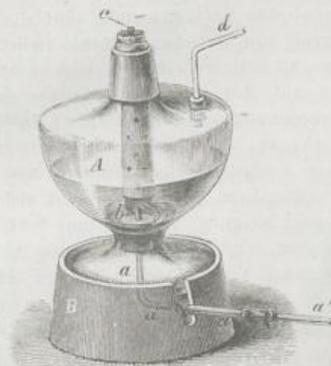
Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Löthrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein Bedeutendes steigert. Leitet man aber statt 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. 13 abgebildeten Vorrichtung, noch besser aber die Mitscherlich'sche Lampe.

Dieselbe besteht, wie aus Fig. 14 (a. f. S.) ersichtlich ist, aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe *A*, am zweckmässigsten aus Messing verfertigt, deren Dochthülse ziemlich 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 *ac* geht, welches mit dem einen sich erweiternden Ende *a* durch den hölzernen Fuss *B* nach aussen mündet, während der aufwärts gerichtete, in eine feine Canüle 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 umgiebt, herauspressen würde. Durch die Oeffnung *d* kann auch die Lampe mit Weingeist gefüllt werden. Beim Gebrauche füllt man die Lampe mit Weingeist und verbind-

Mitscherlich's
Lampe.

det 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

Fig. 14.



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.

Bringt man in die Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das ver-

brannte 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 Kugelhöhre, Fig. 15, bringt man einen Splitter Holzkohle, den man mit etwas Magnesiumband

Fig. 15.



oder Draht, wie selbe gegenwärtig im Handel zu beziehen sind, unwickelt hat, 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 Magnesium und ver-

brennt mit blendendem Lichtglanze und so intensiver Wärmeentwicklung, dass die Kugel der Kugelhöhre gewöhnlich abschmilzt. Zu diesem Versuche geeignetes Magnesiumband erhält man von H. Rössler in Frankfurt a. M.

Mit sehr glänzender Lichtentwicklung verbrennt übrigens auch ein Magnesiumdraht oder Magnesiumband, die man in eine einfache Gasflamme hält.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass die Verbrennung eines Körpers in Sauerstoffgas, oder in der atmosphärischen Luft, in welcher 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 Fällung 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 aber 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 Flokken 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. 16 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 16.



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. 16 zeigt die ganze Vorrichtung.

Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Symbol H. Aequivalentgewicht 1. Atomgewicht $H = 1$. Molekulargewicht $HH = 2$. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1) 1. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 0,0693. Absolutes Gewicht: 1000 C. C. bei 0° und 760 Mm. Barometerstand wägen: 0,0896 Grm. (= 1 Krith: von $\rho\epsilon\eta$ Gerstenkorn oder kleines Gewicht).

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 hervorragendsten Eigenthümlichkeiten ist sein specifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper und natürlich auch das leichteste aller Gase. Wir benutzen ihn zweckmässig als Einheit für die Aequivalente, ebenso aber auch für die specifischen Gewichte der Gase. Setzen wir das Gewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist das des Wasserstoffs = 0,0693, der Wasserstoff ist daher $14\frac{1}{2}$ mal leichter, als die atmosphärische Luft, und 16mal leichter als Sauerstoffgas, er ist endlich 241573mal leichter als 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, jemeher das in dem Ballon eingeschlossene Wasserstoffgas beträgt, desto mehr sich die Schwere des Zeuges im Verhältniss zu dem eingeschlossenen Gase vermindert.

Das Wasserstoffgas hat ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, es bricht die Lichtstrahlen $6\frac{1}{2}$ 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

Eigenscha-
ten.Farbloses,
geruchloses
permanentes
Gas, $14\frac{1}{2}$
mal leichter
als atmo-
sphärische
Luft. Der
leichteste
aller Körper.Es bricht
das Licht
sehr stark
und ist
brennbar.

mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung 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 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 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 Entwicklungsgefäss fortpflanzt, ist sogleich einleuchtend, wenn man das Wesen des Verbrennungsprocesses ins Auge fasst. Da die Verbrennung des Wasserstoffs darin besteht, dass er sich, wenn er bis zu einem gewissen Grade erhitzt, d. h. angezündet wird, mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft unter Licht- und Wärmeentwicklung 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 Entwicklungsgefässe 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.

Knallgas

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

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 Maass-

theil
Ein s
wenn
Zertrü
Fall u
diesel
geschl
schaft.
Wasse
Namen
aber
und
ist sto
im An
der E
misch
stoffs
dersel
explos
letzter
bare
mend
dass
ist.
ström
die st
lässig
fälle e
I
des W
Bei d
suchen
Wasse
entste
des W
die g
zubri
die in
ändere
zur Er
heissen
werden
I
atmosph
nicht

theile 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 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. Wegen seiner Eigenschaft, mit so grosser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumina Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff bestehende Gasmisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft befindliche Gasmischung. Letzteres ist stets in den Apparaten, aus welchen Wasserstoffgas entwickelt wird, im Anfange der Gasentwicklung enthalten, denn da diese Apparate vor der Entwicklung zum Theil mit atmosphärischer Luft gefüllt sind, so mischt sich, so lange durch die fortdauernde Entwicklung des Wasserstoffs diese Luft nicht vollständig aus dem Apparate ausgetrieben ist, derselben das sich entwickelnde Wasserstoffgas bei und erzeugt so ein explosives Gasmisch. Bei Experimenten mit Wasserstoffgas, wobei letzteres angezündet werden soll, ist es daher erste und unabwiesbare 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.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs stattfindende Wärmeentwicklung 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 und 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 Gasmisches erfolgt aber nicht bloss durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

Vorsicht beim Anzünden des Wasserstoffgases.

Grosse Hitze bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

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

Katalytische oder Contactwirkungen.

Der Wasserstoff kann das Verbrennen der Körper nicht unterhalten,

ebenso wenig das Athmen, wirkt aber nicht positiv schädlich auf den Organismus ein.
Vorkommen.

Darstellung.

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 auströmt, 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.

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.

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 Gewichtes 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 ὑδρωγ and γεννάω) abgeleitet. Mit anderen Gasarten gemengt, finden sich geringe Mengen von Wasserstoff in dem verknisterten Steinsalze von Wieliczka; ausserdem ist Wasserstoff ein Bestandtheil der Expirationsluft der Thiere und der Darmgase.

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

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

durch elek- trolytische Zersetzung des Wassers

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 Was- ser 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:

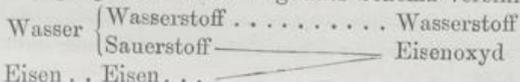
durch Ein- wirkung von Kalium oder Natrium auf Wasser.



Der Vorgang bietet daher ein Beispiel der einfachen Wahlver- wandtschaft dar.

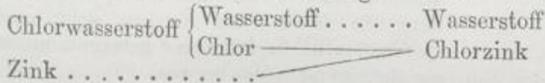
c. Durch glühendes Eisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauer- stoff ist nicht so gross, dass dieses Metall dem Wasser den Sauerstoff ohne Anwendung von Wärme entziehen könnte. Leitet man aber über glühendes Eisen Wasserdampf, so verbindet sich der Sauer- stoff mit dem Eisen und der Wasserstoff wird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

Darstellung durch Leite von Wasserdampf über glühendes Eisen,



d. Indem man metallisches Zink oder Eisen mit Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure behandelt. Der Vorgang wird bei Anwendung von Chlorwasserstoff und Zink durch folgendes Schema versinnlicht:

durch Ein- wirkung von Chlorwas- serstoff oder Schwefel- säure auf Zink oder Eisen.



oder durch die Formelgleichung



Wenn das Zink nicht vollkommen rein ist, 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 ähnli- chen Geruch und ist nicht vollkommen rein.

Der Wasserstoff hat eine viel geringere Affinität zu anderen Elemen- ten als der Sauerstoff und man kennt daher auch nicht so viele Verbin- dungen des Wasserstoffs, als vom Sauerstoff bekannt sind. Die grösste Affinität zeigt der Wasserstoff zum Sauerstoff, zum Chlor und einigen,

Affinitäts- verhältnisse des Wasser- stoffs.

Der Wasserstoff wirkt reducirend.

letzterem ähnlichen Elementen, mit denen er sich unter Licht- und Wärmeentwicklung verbindet. 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.

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 Glaszylinder mit Quecksilber und lässt in den oberen Theil desselben etwas Wasser aufsteigen. Sodann bringt man

Fig. 17.



aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

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.

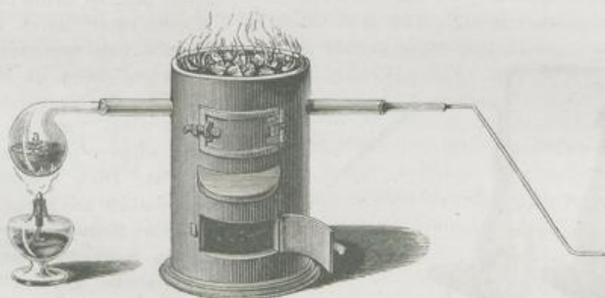
Den Versuch in einer mit Wasser ganz gefüllten Glocke anzustellen, ist nicht gerathen, denn es treten dabei nicht selten, namentlich bei Anwendung von altem, lange unter Steinöl aufbewahrtem Natrium aus noch nicht genügend aufgeklärten Ursachen Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

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. 18 versinnlicht den Apparat.

Fig. 18.



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 Gasentwicklungsfiasche, 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. 19 zeigt den einfachen Apparat.

Darstellung aus Zink, Wasser und Schwefelsäure.

Fig. 19.

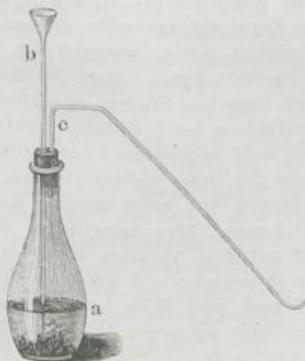
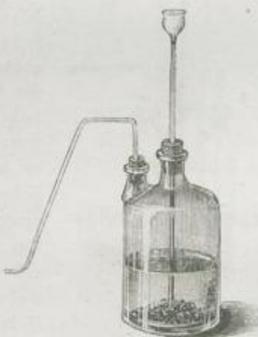
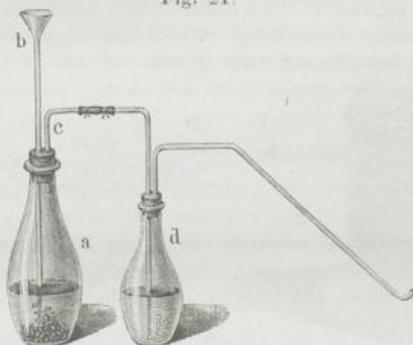


Fig. 20.



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 Gasentwicklung beginnt. Soll das Gas aufgefangen werden, so muss dies erst dann geschehen, wenn die Gasentwicklung 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. 19 kann auch der Fig. 20 (a. v. S.) abgebildete dienen. Die zweifach tubulirte Entwicklungsflasche macht eine doppelte Korkbo-

Fig. 21.

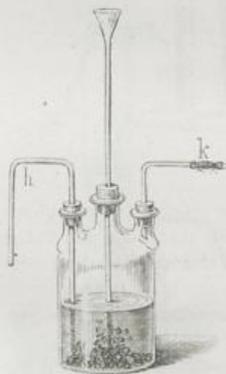


rung überflüssig. Will man das Gas reiner haben, so lässt man es, bevor man es in die pneumatische Wanne leitet, durch eine zweite Flasche, eine sogenannte Waschflasche, gehen (d. h. eine Flasche, wo das Gas gereinigt, gewaschen wird), welche zur Hälfte mit Kalilauge oder Kalkmilch gefüllt ist. Diese Flüssigkeiten halten nämlich mechanisch mit übergerissene Schwefelsäure und ausserdem Schwefelwasserstoff, eine gewöhnliche Verunreinigung des auf diesem Wege erzeugten Gases, zurück. Siehe Fig. 21.

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 Gasentwicklung nur noch sehr träge von Statten geht, auch wenn neue Schwefelsäure nachgegossen wird. Eine sehr zweckmässige Vorrichtung zur Beseitigung dieses Uebelstandes ist nachstehende (s. Fig. 22).

Das Gasentwicklungsgemisch 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 Cautchoukverbindung hat, durch den mittleren Tubulus die Trichterröhre, und durch den dritten eine zweimal unter rechtem Winkel gebogene Schenkelröhre *h*, deren längerer Schenkel in die Entwicklungsflasche und unter das Niveau der Flüssigkeit reicht, während der kürzere Schenkel nach aussen mündet. Geht die Gasentwicklung nur noch träge von Statten, so schliesst man die Cautchoukverbindung 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. 22.



Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass man nur bei Anwendung von voll-

kommen
künstlich
dem Gas
werden
Holzkoh
An
das auf
lich feu
entwick
welches
aufgefan
allen Te
serstoffg
über Qu
enthalten
Chlorcal
Glasroh
apparate
Stat
eine Sub
aufimm
in klein
hierauf
in eine
welche
einschalt
böhmisch

Bein
so, wie
Preises d
Gusseisen
Um
verfährt
Eine
erst dure
rischen L
sie an ei

kommen 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.

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 beigemischt. Indem nämlich das Gasentwicklungsgemisch 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° 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 Gasentwicklungsapparate einfügt. Siehe Fig. 23.

Trocknen
von Gasen.

Statt des Chlorcalciums kann man auch concentrirte Schwefelsäure anwenden, eine Substanz, welche wo möglich noch begieriger als 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 U-förmig gebogene Röhre, Fig. 24, giebt, welche man zwischen den Gasentwicklungsapparat und der Gasleitungsröhre einschaltet. Statt des Bimssteins kann man endlich mit Schwefelsäure befeuchtete böhmische Glasperlen in die Trockenröhre bringen.

Fig. 23.

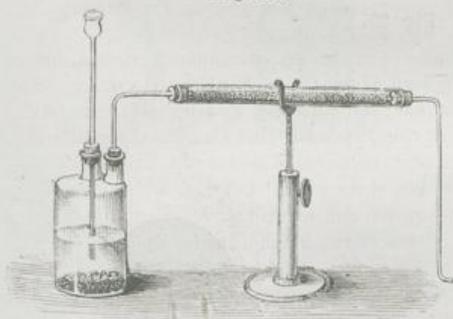
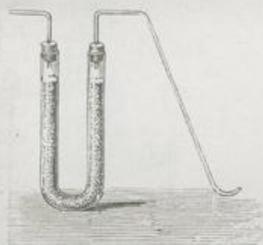


Fig. 24.



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:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Ausaugen 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 Gas-

Experimentelle
Be-
weise:

dass Was-
serstoff sehr
leicht,

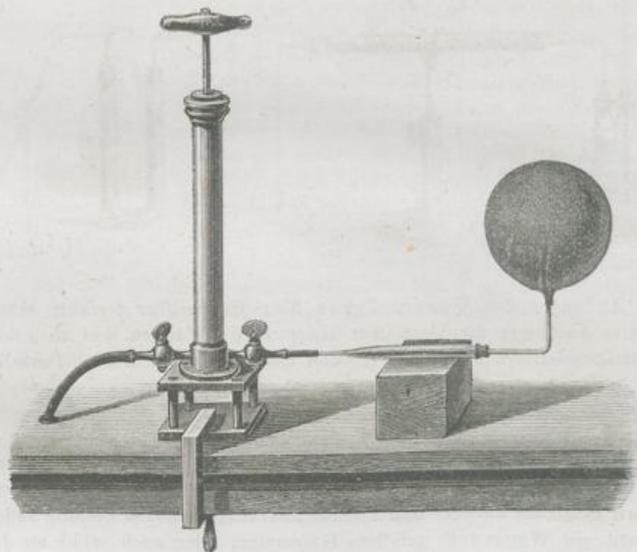
entwickelungsapparat, Fig. 23, anfügt und so lange Wasserstoffgas einleitet, bis sie damit gefüllt ist. Man schliesst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in concentrirtes Seifenwasser dergestalt, dass ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. 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. 26 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

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 ausgefaltet hat, so dass er gewissermaassen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen eines Luftballons im Kleinen das geringe specif. Gew. des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 6 Zoll im Durchmesser haltenden 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. 23, oder auch wohl an einen mit Wasserstoffgas gefüllten Gasometer anfügt, nachdem man in letzterem Falle zwischen dem Gasometer und dem Ballon, zum Trocknen des Gases eine Chlorealciumröhre 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 ge-

Fig. 25.



scheide
halten
durch
Ballon
Fig. 2
D
telst d
ren B
netff
lung
alle
ausstr
rung d
ströme
wickel

schräg
dadurch
durch
verstop
vorschü
des Ga
Hä
lungsap
kleinen
stehend
ders ei
Ton, d
ten wir
Phänom
dingung
einem
nicht zu
v. G.

schehen. 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. 25 versinnlicht die Vorrichtung.

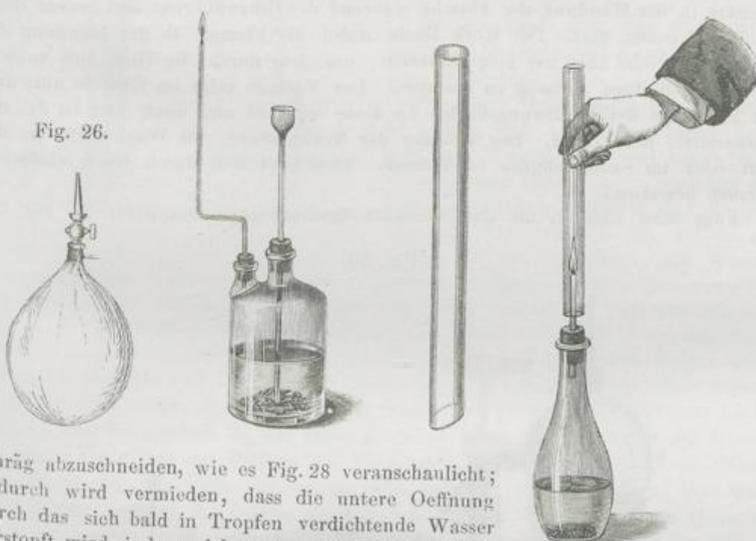
Dass der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, lässt sich am einfachsten mittelst des beistehenden Apparates, Fig. 27, zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bayonnettformigen Röhre ausströmende Gas an, wenn die Gasentwicklung bereits einige Zeit 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 diesem, so wie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmässig, das in die Entwicklungsf flasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt,

dass er
brennbar.

Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 29.



schräg abzuschneiden, wie es Fig. 28 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.

Hält man über den obigen, oder einen noch einfacheren Wasserstoffentwicklungsapparat, wie ihn Fig. 29 zeigt, nachdem man das Gas angezündet hat, einen kleinen vollkommen trockenen, nicht zu engen Glascylinder, wie es in der vorstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist, oder in Ermangelung 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 kurz sei.

Chemische
Harmonika.

Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigenthümlich, denn nach neueren Untersuchungen kann sie durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrirende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

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.

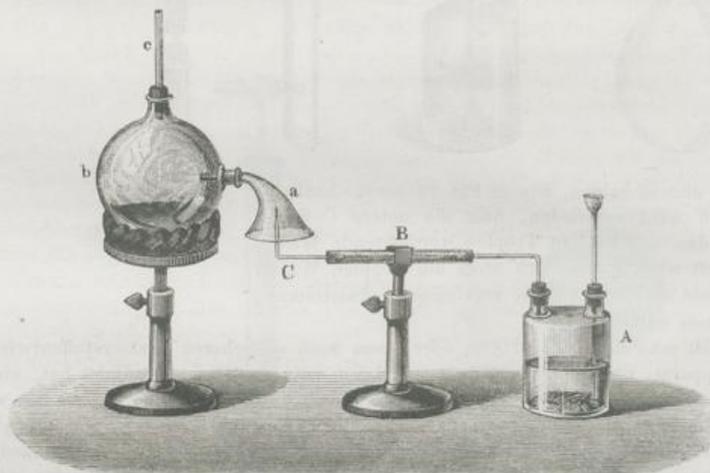
Experimentelle Beweise, dass die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

dass das Product der Verbrennung Wasser ist,

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 auströmt 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.

Fügt man nämlich an den Wasserstoffgasentwicklungsapparat A, Fig. 30,

Fig. 30.



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 kürzer rechtwinklig gebogener Schnabel

in die
die Wä
samme
serdam
Damit
calcium
weil so
der En
De
Körper
pneum
sogleich

wöhnlic
stoffgas
eintrete
man an
Hahn r
und dur
die Häh
wodurel
befindlic
füllt die
abermal
des Gas
schraubt
letzte
eine ni
auf den
so erhel
Knallgas
menden
Man mu
wasser l
nicht in
Wil
man sie
werden

in die seitliche Tubulatur des Ballons *b* luftdicht eingefügt ist, so beschlagen sich die Wände des Ballons sehr bald mit Feuchtigkeit, welche zu grösseren Tropfen zusammenfliesst. Die Röhre *c* dient dazu, dem überschüssigen 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. 30 auch durch die Röhre *B* angedeutet ist, weil sonst der Einwand gemacht werden könnte, das Wasser stamme von der aus der Entwicklungsflasche mit übergerissenen Feuchtigkeit.

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. 31 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes

Fig. 31.

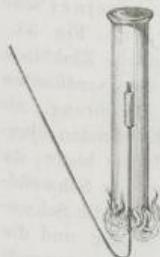


Fig. 32.



Wachskerzen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze verlöscht oberhalb der brennenden Gasschicht.

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

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 ge-

dass der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise.

wöhnliche 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 Gasmische 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 Gasmisch 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 Gasmisch und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasmisches 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 enge 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
Platin-
schwamm.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen mit Knallgas, indem man sie zu zwei Dritttheilen mit

Fig. 33.



Döber-
einer's
Zünd-
maschine.

Wasserstoff und zu einem Drittel mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen, an einem Ende nach abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

Um das Erglühen des Platinschwammes, wenn auf selben Wasserstoffgas strömt, anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffgasentwicklungsapparates, am zweckmässigsten des in Fig. 27 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Factum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 33.

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 Wasserstoffentwicklung 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.

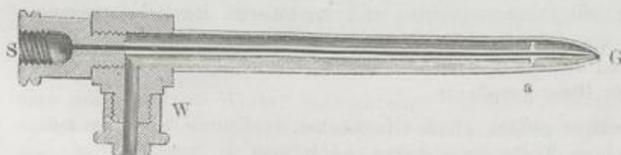
Die Entzündung des Knallgases durch den elektrischen Funken bewerkstelligt man am besten mittelst der elektrischen Pistole.

Knallgasge-
bläse.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses, von welchem es verschiedene Constructionen giebt, 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

führen
rohre
sich zu
stehen
M
Ansatz

lange i
A
durch
lich in
verbrei
lich ist
ist das
vom L
mond
den so
Ei
b gelar
rohrspi
sich hi
werden
den Pf

führenden und den ersteren umgebenden Canal; bei *a* ist an dem inneren Blase-
rohre ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge
sich zu weit nach hinten verbreitet. Der Gebrauch dieses Rohres wird durch bei-
stehende Fig. 35 versinnlicht.

Mittelt der am Ansatzrohr bei *S* befindlichen Schraube schraubt man das
Ansatzrohr an ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gasometer und verbindet die seit-

Fig. 35.



liche Oeffnung des Ansatz-
rohres bei *W* mittelst eines
Cautchoukrohrs mit einem
zweiten mit Wasserstoff ge-
füllten Gasometer. Man lässt
zuerst durch die Cautchouk-
röhre Wasserstoff einströmen,
zündet dies nach einiger Zeit
an der Mündung des Ansatz-
rohres bei *G* an und leitet
hierauf durch Regulirung
des Hahnes aus dem Sauer-
stoffgasometer Sauerstoff zu.
Die anfangs grosse Wasser-
stoffflamme 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 Was-
serstoffgasflamme 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.

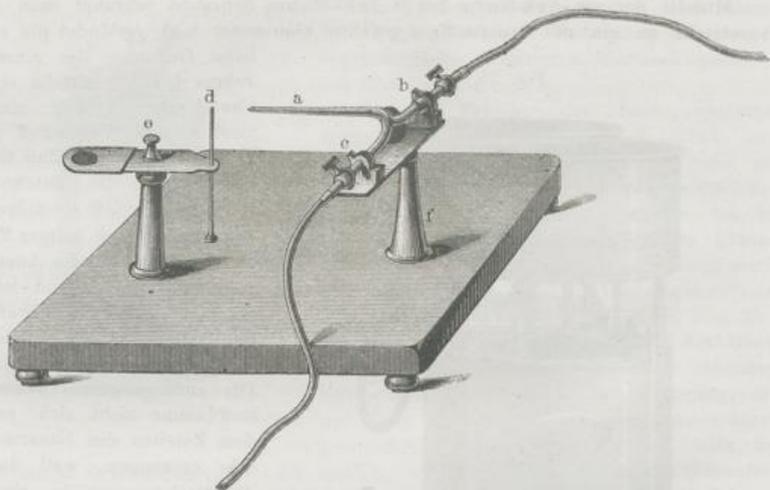
Ausser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man
durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man näm-
lich in dieselbe eine fein zugespitzte Kreide, so wird dieselbe weissglühend und
verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich und dem der Sonne ähn-
lich 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 Drum-
mond's Vorschlag zum Signallichte auf Leuchthürmen und neuerlichst auch zu
den sogenannten *dissolving views* oder Nebelbildern und anderweitig benutzt.
Einen anderen ebenso bequemen Knallgasapparat zeigt Fig. 36 (a. f. S.). Durch
b gelangt aus einem Gasometer Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die Löh-
rohrspitze *a*, in der die beiden Gase bis zur Ausmündung getrennt strömen und
sich hier erst vermischen; *d* ist ein Metallhorn, 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

Drum-
mond's
Licht.

Dissolving
views.

einer Vorrichtung bei *e* auch nach vor- und rückwärts schieben, auch die Vorrichtung *abc* ist auf dem Stativ *f* um ihre Axe und nach auf- und rückwärts beweglich.

Fig. 36.

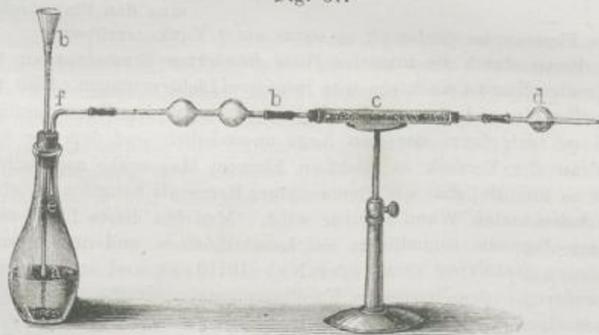


Für die Fälle, wo man nicht im Besitze der nöthigen Gasometer u. dergl. zur Anstellung der Knallgasgebläseversuche wäre, bemerke ich, dass mittelst der in Fig. 13 abgebildeten Mitscherlich'schen Schmelzlampe nahezu dieselben Wirkungen erzielt werden können. Da der Weingeist eine sehr wasserstoffreiche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

Reduction
von Kupfer-
oxyd 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 Chlorecalciumröhre *c* und diese mit einer Kuglröhre *d* luftdicht verbunden, in welcher sich Kupferoxyd be-

findet. Man erhitzt die Kugel der Kugelhöhre 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.

Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen. Die eine Verbindung: das Wasser, entsteht, wie wir soeben ausgeführt haben, durch Vereinigung von 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas. Da aber das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1, jenes des Sauerstoffs = 16 gesetzt wird, d. h. da die Gewichte gleicher Volumina von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 1 : 16 stehen, so vereinigen sich dem Gewichte nach 2 Gewichtstheile Wasserstoff = 2 Vol. mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff = 1 Vol. zu 18 Gewichtstheilen Wasser, oder es enthält das Wasser auf je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff. Die andere Verbindung: das Wasserstoffsperoxyd, enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Wasserstoffoxyd. — Wasser.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 9. Molekulargewicht = 18. Volumgewicht des Wassergases (specif. Gewicht Wasserstoff = 1) 9. Specif. Gewicht (atmosphär. Luft = 1) 0,623. Specif. Gewicht des flüssigen: 1. 1000 C.C. Wasserdampf wägen bei 0° und 760 Mm. Luftdruck 0,8064 Grm. (9 Krith = 9,00896). Proc. Zusammensetzung: Sauerstoff 88,89, Wasserstoff 11,11. Absol. Gewicht: 1 C.C. bei + 4° C. und 760 Mm. Druck = 1 Grm.

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} 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

Eigenschaften.

einem Berge von etwa 3400 Fuss Höhe siedet das Wasser bei etwa 98°C.; auf dem Montblanc bei einem Luftdruck von 423,7^{mm} 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 + 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 vollkommene 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 Konsequenzen dieser Anomalie.

Wasserdampf, Dunst, Nebel, Wolken.

Der Wasserdampf oder das Wassergas, aus Wasser bei 100° C. entstanden, nimmt einen 1689mal 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 sogenannte 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 Kryställchen bestehen, nachweisen, dass die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungs-mittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind in

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.

der Regel abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich im Allgemeinen mehr auf als 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.

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.

Zerfliessliche und verwitternde Substanzen.

Auch Gase sind in Wasser löslich, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, 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 indifferenten Körper und besitzt weder die Eigenschaften einer Säure, noch die einer Base (s. weiter u.); es geht aber ebensowohl mit Säuren als mit Basen chemische Verbindungen ein, welche man Hydrate oder Hydroxyde 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 abgeschiedenen Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs beträgt.

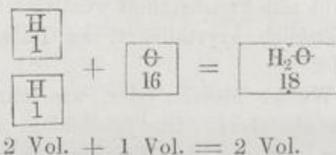
Volumetrische Zusammensetzung. Bei der Bildung von Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet man dem Obigen entsprechend, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden, zugleich aber, dass das Volumen des dadurch sich bildenden Wassergases um $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens beider Gase verkleinert ist; es beträgt nicht 3, sondern 2 Volumina. Es findet sonach Condensation statt.

Volumetrische Zusammensetzung.

Da, wie bereits Seite 61 auseinandergesetzt wurde, die specifischen Gewichte, oder die Volumgewichte der sich verbindenden Gase auch das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in welchem sich die Gase vereinigen, so

muss sich aus den specif. Gewichten oder den Volumgewichten des Wasserstoffs und Sauerstoffs unter Zugrundelegung des Umstandes, dass sich zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff verbinden, auch die gewichtliche procentische Zusammensetzung des Wassers ergeben.

Dieses wird aus nachstehender graphischer Darstellung sofort klar, zu welcher nur zu bemerken ist, dass gleiche Volumina Wasserstoff und Sauerstoff in dem Gewichtsverhältnisse von 1 : 16 stehen, so wie dass uns die Quadrate die gleichen Räume mit dem dazu gehörigen Gewicht versinnlichen sollen, das Doppelquadrat dagegen das Verhältniss des Raumes des gebildeten Wasserdampfes, zu dem ursprünglichen Volumen der beiden Gase vor der Vereinigung andeutet.



In 18 Gewichtsthln. Wasser sind mithin 2 Gewichtsthle. Wasserstoff und 16 Gewichtsthle. Sauerstoff enthalten, wie viel Wasserstoff und Sauerstoff sind in 100 Thln. Wasser enthalten?

$$18 : 2 = 100 : x = 11,11 \text{ Wasserstoff}$$

$$18 : 16 = 100 : x = 88,89 \text{ Sauerstoff.}$$

Das Gewicht des durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas gebildeten Wasserdampfes, d. h. das Gewicht des Volumens Wasserdampf, welches dabei gebildet wird, beträgt 18. In dieser Zahl ist aber das specif. Gewicht oder Volumgewicht des Wasserdampfes, d. h. das Gewicht eines Volumens Wasserdampf, 9, gerade 2 mal enthalten, es beträgt mithin das Volumen des gebildeten Wasserdampfes 2 Volumina.

Zersetzung
des Was-
sers.

Bildung des
Wassers.

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. 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.

Vorkom-
men.

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.

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 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, Geysir auf Island). Solche Quellen erhalten ihre Wärme, nach der nun herrschenden Ansicht, entweder von Vulkanen und noch nicht erkalteten vulcanischen 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.

Mineralwässer und 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 gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Kochsalzquellen, Säuerlinge, Stahlquellen u. s. w.

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 dann 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 nach längerem Stehen des Wassers zeigen. Davon, dass gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Luftgehalt desselben.

Temperatur der Quellen.

Thermen.

Mineralwässer.

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.

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 salpêtresäurem Ammonium.

Darstellung
reinen
Wassers.

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 gewöhnlichen, 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.

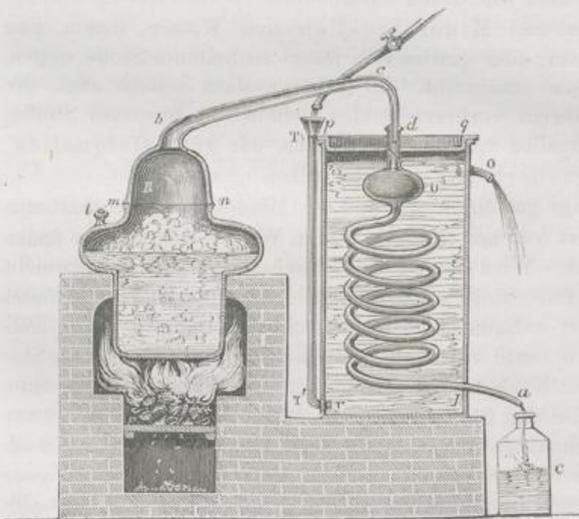
Chemische Technik und Experimente.

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

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

Fig. 38.



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 Trichteröhre *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 dasselbst, 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 verzinnet sein.

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, abzdampfen 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 aufs Sorgfältigste 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 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 abzdampfenden Flüssigkeit auf das kupferne Kesselchen

Wasserbäder.

Fig. 40.

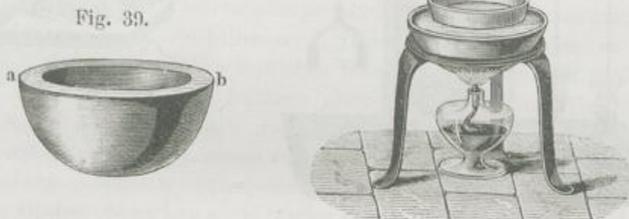


Fig. 39.

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.

Der Glascylinder *A* ist mittelst einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Oeffnungen befinden. Durch die Oeffnungen *cc* gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähne *hh* aufnehmen, welche sich in die Platindrähne *ff* endigen. Ihr unterer gebogener Theil enthält etwas Quecksilber. Durch die Oeffnung *g* wird das zu zersetzende mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser eingefüllt. Werden die Poldrähne 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

Elektrolytische Zersetzung des Wassers.

B bewirken, der dem des Knallgasgebläses, Fig. 36, entspricht und durch Cautchoukröhren mit *dd* in Verbindung gesetzt wird.

Fig. 41.

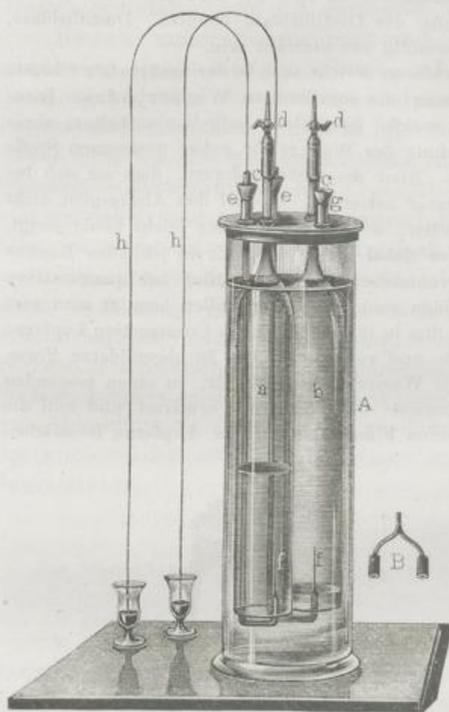
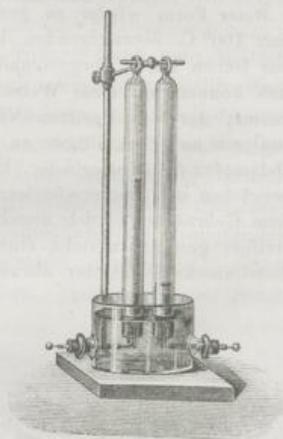


Fig. 42.



Der einfachste Apparat zur Wasserzersetzung ist der in Fig. 42 abgebildete er bedarf keiner näheren Erläuterung.

Wasserstoffsperoxyd.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 17. Molekulargewicht = 34. Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1). Procent. Zusammensetzung: Sauerstoff 94,12, — Wasserstoff 5,88.

Eigenschaften.

Das Wasserstoffsperoxyd 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 Wasserstoffsperoxyd 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, wengleich schwieriger als 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 Mangansuperoxyd 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, Platinoxid, 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 Lichtentwicklung. 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 Gasentwicklung 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 abgibt, gehört es andererseits zu den sehr kräftig oxydirenden Substanzen; so oxydirt es Arsen und arsenige Säure zu Ar-

sensäure, 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.

Vorkommen.

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

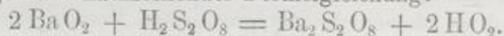
Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes ist eine sehr umständliche und schwierige und soll daher hier nur in den allgemeinsten Umrissen angedeutet werden. Die zuerst in Anwendung gekommene und für Anfänger am leichtesten verständliche Methode 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



ausgedrückt.

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



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 ($2 BaO_2 + 2 HO + C_2O_4 = Ba_2C_2O_6 + 2 HO_2$). 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.

Man erhält eine an Wasserstoffsuperoxyd ziemlich reiche und zu allen charakteristischen Reactionen geeignete Lösung desselben in nachstehender Weise: Fein zerriebenes, möglichst reines Baryumsuperoxyd wird unter sehr guter Abkühlung in verdünnte Salzsäure eingetragen, Barytwasser vorsichtig zugesetzt, so lange die Fällung gelblich erscheint, der eisenhaltige Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat völlig ausgefällt, das gefällte Baryumsuperoxydhydrat ausgewaschen und dann sehr vorsichtig in kleinen Partien und unter öfterem Umrühren in eiskaltes destillirtes Wasser eingetragen, durch welches ein rascher Strom gewaschener Kohlensäure geleitet wird. Es ist dahin zu sehen, dass die Kohlensäure stets im Ueberschusse bleibt und dass die Mischung durch Einstellen in Eis immer auf einer möglichst niederen Temperatur erhalten wird. Fängt dieselbe durch die Menge des gefällten kohlensauren Baryts an, dicklich zu werden, so lässt man (immer in Eis) absetzen,

giesst ab und fährt so lange fort, bis die Lösung für den gegebenen Zweck hinlänglich concentrirt ist. Alles Filtriren ist zu vermeiden und die Lösung bis zum Verbrauch in Eis aufzubewahren. Auch hier zersetzt sie sich, aber allmählich.

Wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung findet das Wasserstoff-superoxyd 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 Zersetzungs-krankheiten des Blutes: beim Typhus, als Heilmittel anzuwenden.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum.*

Symbol N. Aequivalentgewicht = 14. Atomgewicht N = 14. Molekulargewicht NN = 28. Volumgewicht (specifisches Gewicht, Wasserstoff = 1) 14. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 0,969. Absolutes Gewicht: 1000 C.C. bei 0° und 760 Mm. Barometerstand wägen 1,2544 Grm. = 14 Krith (1 Krith = 0,0896 Grm., das absolute Gewicht von 1000 C.C. Wasserstoffgas).

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. Er ist etwas leichter als letztere und besitzt eine um ein Geringes grössere Strahlenbrechung. Seine hervorragendsten Kennzeichen sind vorzugsweise negative. Er ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht, brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, er ist nicht respirabel, Thiere ersticken daher darin (daher der Name Stickstoff und Azotum von α privat. und $\xi\omega\eta$, Leben), ohne dass er aber positiv schädlich wäre, d. h. ohne dass er in verdünntem Zustande mit anderen respirablen Gasen gemengt, giftig wirkte. In Wasser ist er 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.

Eigenschaf-
ten.

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

v. Görup-Besanez, Anorganische Chemie.

Allgemeinen durch eine geringe Beständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung, in ihre Bestandtheile zu zerfallen, ausgezeichnet.

Vorkom-
men.

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 $\frac{1}{5}$ ausmacht. 100 Raumtheile atmosphärischer Luft enthalten nämlich 79 Raumth. Stickstoff. Er findet sich ferner an andere Elemente chemisch gebunden in den salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum: Salpeter und $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$), 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.

Darstellung.

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, 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 Räume vor sich geht, Stickstoff zurück. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann der Phosphor der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, indem er sich mit letzterem 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

ist, so

rem A

dabei

Z

entzie

gallus

dies s

C

des St

den A

eigent

art zu

sier f

und s

tum u

We

halten,

kennen

atmosph

so verfa

Ma

Wasser

in welch

nun übe

etwa ein

Phospho

Luft ihr

Wasser





ist, so wird der Vorgang durch folgende Formelgleichung veranschaulicht:



Auch durch Kochen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsau-
rem Ammonium 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 Pyro-
gallusäure, von denen namentlich letztere bei Gegenwart von Alkalien
dies sehr rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

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 Luft-
art zurückbleibe. Einige Jahre später ermittelten Scheele und Lavoisier
fast gleichzeitig die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft
und somit auch die Natur des Stickstoffs. Lavoisier nannte ihn Azo-
tum und Chaptal Nitrogenium.

Geschicht-
liches.

Chemische Technik und Experimente.

Wenn es sich nicht gerade darum handelt, absolut reines Stickstoffgas zu er-
halten, 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:

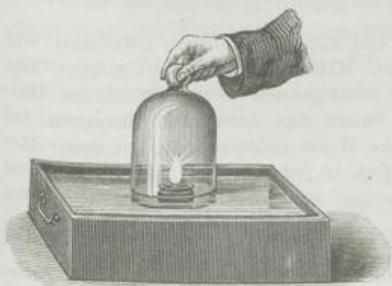
Darstellung
des Stick-
stoffs

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, in Folge

durch Ver-
brennen von
Phosphor in
abgesperrter
Luft.

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 verschwun-
den ist. Das Experiment veranschaulicht
Fig. 43.

Fig. 43.



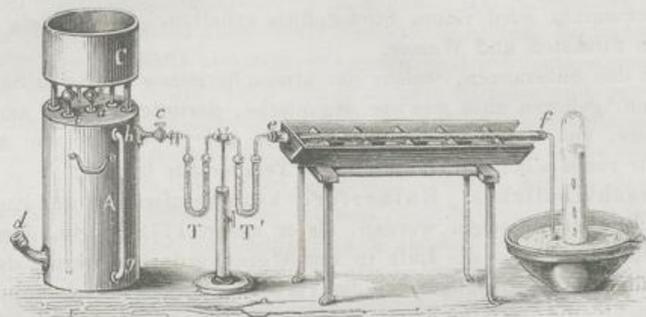
Ganz reinen Stickstoff erhält man,

Darstellung
des Stick-
stoffs
durch Lei-
ten von Luft
über glühen-
des Kupfer,

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 U-förmige Glasröhren *TT'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *c* 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 sämtlichen 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.

Fig. 44.



det sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *TT'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *c* 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 sämtlichen 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 Ein-
wirkung 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 Entwicklung 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 NH₃ geben

3 (NH₃)
zersetzt

auf 10
in der
sind in
Theil
Chlor d
2 Aeq.
240 Gr
38,4 G
cif. Ge

um das
doch d
hältniss

Da
Erstick
ist, son
dieses G
sen Un

V

D

fünf V

zwei n

Stickst

Stiel

14

14

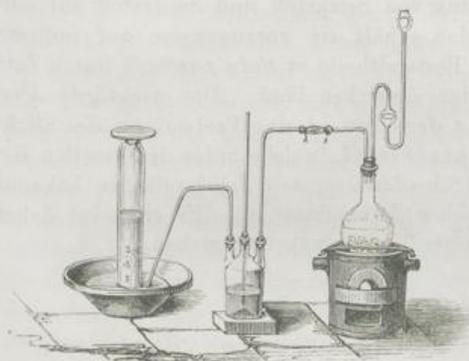
14

14

14

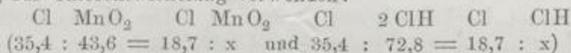
$3(\text{NH}_3, \text{ClH})$. Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird fort Chlor eingeleitet, so vereinigt sich letzteres mit Stickstoff

Fig. 45.



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 demselben ein Gewicht nach nicht mehr als 18,7 Grm. Chlor einleiten ($136 : 106,2 = 24 : x$). 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 als 23 Grm. Braunstein und 38,4 Grm. Chlorwasserstoffsäuregas, entsprechend 100 Grm. Salzsäure von 1,19 specif. Gew., zur Chlorentwicklung verwenden:



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 Präganz des Versuchs geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in nicht weniger als fünf Verhältnissen. In diesen fünf Verbindungen, von denen übrigens zwei nur sehr unvollkommen studirt sind, verhält sich das Gewicht des Stickstoffs zu jenem des Sauerstoffs wie:

Stickstoff.	Sauerstoff.		
14	: 8	im Stickstoffoxydul . . . NO
14	: 2.8	. . . = 16	im Stickstoffoxyd . . . NO ₂
14	: 3.8	. . . = 24	in der salpetrigen Säure NO ₃
14	: 4.8	. . . = 32	in der Untersalpetersäure NO ₄
14	: 5.8	. . . = 40	im Salpetersäureanhydrid NO ₅

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff liefern einen prägnanten Beleg für das Gesetz der multiplen Proportionen.

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 vorzugsweise auf indirectem Wege, indem man ihre Bestandtheile *in statu nascendi* durch Zersetzungsaffinitäten auf einander einwirken lässt. Der wichtigste Ausgangspunkt für die Darstellung derselben ist eine Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche unter der usuellen Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt und in der Industrie in vielfacher Anwendung ist. Es erscheint daher zweckmässig, auch hier von dieser Verbindung auszugehen.

Salpetersäure. Salpetersäurehydrat.

HNO_3 oder HO, NO_2
Aequivalentgewichtsformel.

HNO_3
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 63. Molekulargewicht = 63. Specif. Gewicht: 1,521 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 22,2; Sauerstoff 76,2, Wasserstoff 1,6.

Eigenschaften.

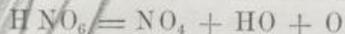
Die Salpetersäure stellt eine im vollkommen reinen Zustande farblose, stechend riechende, schwach an der Luft rauchende und im höchsten Grade ätzende Flüssigkeit dar. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und röthet Lackmustructur energisch. Die Haut, sowie überhaupt thierische Gewebe färbt sie 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 feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu kleinen, unsichtbaren Bläschen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt und alle diese Mischungen, welche man im Allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswerth ist auch das eigenthümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure mit wenig Wasser vermischt der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure 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,

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

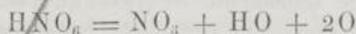
concentrirtere Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis sie 120,5° C. bei 735^{mm} Barometerstand beträgt. Dann aber bleibt sie stationär bis ans Ende der Destillation und es geht eine Säure über, die 32 Proc. ihres Gewichtes Wasser enthält. Unter wechselndem Druck aber ist die Zusammensetzung dieser, bei constanter Temperatur siedenden Säure selbst eine wechselnde.

Die Salpetersäure 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_2 , Wasser und Sauerstoff zerfällt ($\text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{HO} + \text{O}$). 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, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rothgluth der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch heftig glühende Röhren, so wird sie vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt sie in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff ($\text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{HO} + 2\text{O}$). — 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 Stickstoffoxydul als anderer Factor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern sehr instructiv, indem sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser allmählich ein Aequivalent Sauerstoff nach dem andern abgeben kann, Sauerstoff, der *in statu nascendi* mit sehr energischen Affinitäten begabt ist.

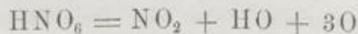
Es zerfällt die Salpetersäure unter der Einwirkung des Lichtes, beim Kochen u. s. w. in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff:



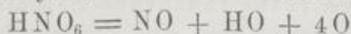
Unter der Einwirkung der Schwefelsäure, des Phosphorsäureanhydrids und unter gewissen Bedingungen jener des Silbers, in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff:



Unter der Einwirkung des Kupfers in Stickstoffoxyd, Wasser und Sauerstoff:

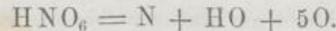


Unter der Einwirkung des Zinks, bei Einhaltung gewisser Bedingungen, in Stickstoffoxydul, Wasser und Sauerstoff:



Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

In starker Glühhitze endlich in Wasserdampf, Stickstoff- und Sauerstoffgas:



Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Die Salpetersäure 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 Wärmeentwicklung, daher unter Feuererscheinung; die Oxydation gewisser Metalle unter Auflösung derselben. Die Auflösung enthält das Metall in Form eines sogenannten Salzes. Sie ist sonach keine Auflösung des Metalls im gewöhnlichen Sinne. Wegen ihrer Eigenschaft, gewisse Metalle aufzulösen, andere aber nicht, 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 Säure von 32 Proc. Wassergehalt ist weniger leicht zersetzbar.

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 überschüssige Wasser entziehen und es destillirt reine Salpetersäure 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.

Wirkung der Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen.

Organische Stoffe werden ebensowohl von concentrirter als 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. 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.

Nitroverbindungen.

Rothe rauchende Salpetersäure.

Unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrothe, undurchsichtige,

dicke gelbe Dämpfe an der Luft austossende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenigstens beschränkte Anwendung.

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.

Säuren, Basen und Salze. Wir haben soeben zwei neue Worte, die Worte „Säure“ und „Salz“ gebraucht und es ist daher unbedingt nothwendig, die damit verbundenen Begriffe zu erläutern.

Der Name „Säure“, *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen mehr äusserlichen gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor Allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und saurem Obste in milderer Weise, dagegen in sehr intensivem ätzenden Grade an unserer Salpetersäure und anderen starken Säuren beobachten, weiterhin aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Stoffe, wie z. B. Lackmus, roth zu färben. In der That dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als werthvolle Erkennungsmittel für gewisse Säuren, allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein nothwendiges Attribut derselben, da es Säuren giebt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen, bei ihrer Einwirkung auf gewisse andere, ebenfalls durch gemeinsame Charaktere verbundene Körpergruppen, deren Eigenschaften zu jenen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen und welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von *βάσις*) zusammenfassen, sich damit zu neutralisiren oder zu sättigen, d. h. in neue Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichen Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig ausgeglichen oder aufgehoben haben und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neue, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandene Körper nennen wir Salze.

So wie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, so giebt es Basen, welche in wässriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man mit „laugenhaft“ bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der That eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfarben roth zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. sie führen die durch Säuren gerötheten blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück und färben den gelben Farbstoff der Curcumawurzel braun, den violetten des Veilchensaftes grün, während letzterer Farbstoff durch Säuren ebenfalls roth gefärbt wird.

Sie ist ein Gemenge von Untersalpetersäure und Salpetersäure.

Die Salpetersäure verbindet sich mit Basen zu den salpetersauren Salzen.

Auch diese sind kräftige Oxydationsmittel.

Begriffe von Säuren, Salzen und Basen.

Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen werthvolle Erkennungsmittel, aber sie gehören ebenso wenig, wie die entsprechenden der Säuren, nothwendig zum Begriff der Basis, da es eben un-zweifelhaft Basen giebt, welche sie nicht zeigen.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit freie Basen oder freie Säuren, von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoffe bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, mit durch Säuren gerötheter Lackmustinctur und mit gelber Curcumatinctur (einer weingeistigen Auflösung des Farbstoffs der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren freien Säure enthält, ein blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe geröthet und von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besäßen saure Reaction. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine geringe Menge einer stärkeren freien Base enthalten, rothes Lackmuspapier (durch Säuren geröthetes), so wird selbes gebläut und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch, sie besitze basische Reaction, ebenso, wenn durch die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rothes wie blaues Lackmus- und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagirten neutral (neutrale Reaction). Viele Salze verhalten sich so.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an; fügt man nun aber sehr vorsichtig Seifensiederlauge hinzu, so kommt ein Punkt, wo die rothe Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht mehr Seifensiederlauge zugesetzt, als gerade nöthig war, um die Farbenveränderung hervorzubringen, so lässt nun diese Flüssigkeit blaues und rothes Lackmus- sowie gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert und beim Abdampfen derselben krystallisirt ein vollkommen neuer Körper, ein Salz aus, welches wir essigsäures Natrium oder Natriumacetat nennen; dieses Salz zeigt keine der Eigenschaften des Essigs und der Seifensiederlauge mehr; es schmeckt weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig und seine wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral.

Betrachten wir nun aber Säuren und Salze etwas eingehender vom Standpunkte unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung derselben, so finden wir, dass die Säuren, aus welchen Elementen immer sie sonst bestehen mögen, unter allen Umständen Wasserstoff und zwar ein oder auch wohl mehrere Aequivalente dieses Elementes enthalten. Wir beobachten ferner, dass, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt werden, ihr Wasserstoff entweder ganz oder zum Theil austritt und in den gebildeten Salzen nun eben so viele Aequivalente eines Metalls oder eines metallähnlichen

Reagenspapiere.

Saure Reaction.

Basische Reaction.

Neutrale Reaction.

Alle Säuren enthalten durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Körpers enthalten sind, als aus den Säuren Wasserstoffäquivalente austraten. Der Uebergang einer Säure in ein Salz besteht demnach vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder theilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes die Gegenwart einer Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt ist.

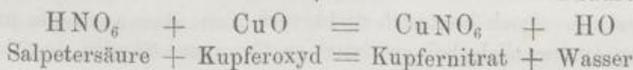
Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt ist.

Eine nähere Prüfung jener Körper, welche wir Basen nennen, führt uns zu dem Ergebnisse, dass dieselben entweder Metalloxyde oder Metalle oder endlich gewisse metallähnliche Körper sind.

Je nachdem nun auf eine Säure ein Metalloxyd oder aber ein Metall einwirkt, gestaltet sich der Vorgang bei der Salzbildung etwas verschieden.

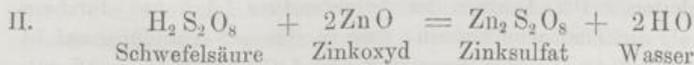
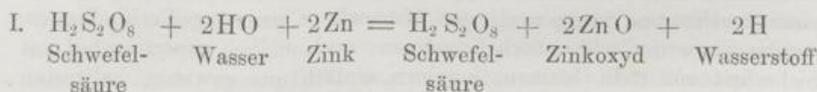
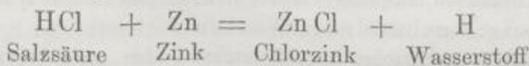
Wirken Metalloxyde auf Säuren ein, so tritt der Sauerstoff der ersteren an den Wasserstoff der letzteren und es wird Wasser abgeschieden, während das Metall sich mit dem Reste der Säure chemisch vereinigt, oder, wie wir es uns auch wohl denken können, den Wasserstoff in der Säure ersetzt:

Salzbildung bei der Einwirkung von Metalloxyden auf Säuren,



Bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren ist entweder der Vorgang insofern der gleiche, als das Metall sich zunächst durch partielle Zersetzung einer sauerstoffhaltigen Säure, die dabei Sauerstoff abgiebt, in ein Metalloxyd verwandelt, welches auf die unzersetzt gebliebene Säure nun in gleicher Weise wie oben einwirkt, oder es wird dabei Wasserstoff in Freiheit gesetzt, der gasförmig entweicht und entweder von der Säure stammt, deren Rest sich mit dem Metall vereinigt, oder aber von einer gleichzeitigen Zersetzung vorhandenen Wassers; im letzteren Falle (disponirende Verwandtschaft) tritt der Sauerstoff, der aus dem Wasser frei geworden, an das Metall und das gebildete Metalloxyd wirkt nun wieder auf die Säure wie im ersten Falle. Beide Vorgänge erläutern nachstehende Formelgleichungen:

bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren.



Als das, den eigenthümlichen Charakter der Säuren bedingende Element betrachten wir den Wasserstoff nicht bloss deshalb, weil er ein allen wohlcharakterisirten Säuren gemeinsamer und bei der Bildung der Salze wesentlich betheilig ist, sondern auch aus dem Grunde, weil wir sehen, dass den Säuren in ihrer Zusammensetzung sehr nahe verwandte Körper,

wenn sie keinen Wasserstoff enthalten, auch keine sauren Charaktere zeigen, so wie sie aber die Elemente des Wassers aufnehmen, zu wirklichen Säuren werden. So ist das weiter unten zu beschreibende Salpetersäureanhydrid, die sogenannte wasserfreie Salpetersäure: NO_5 , ein sauerstoffreiches Oxyd des Stickstoffs, welches sich in seiner Zusammensetzung von der Salpetersäure, dem sogenannten Salpetersäurehydrat, nur durch die Elemente des Wassers, d. h. 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff, welche es weniger enthält, unterscheidet; allein dem Salpetersäureanhydrid gehen alle Merkmale der Säuren völlig ab; bringt man aber damit Wasser in Berührung, so nimmt es dieses unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dadurch in Salpetersäure: $\text{HO} + \text{NO}_5 = \text{HNO}_6$. Ebenso verhalten sich andere Anhydride.

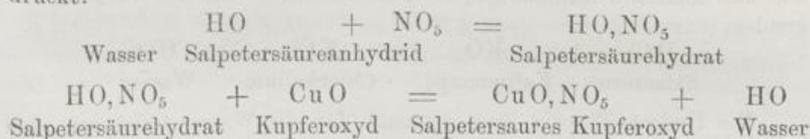
Die ältere, durch Lavoisier begründete Anschauung, welche den Sauerstoff als das eigentlich säurebildende Element betrachtete und daraus auch den Namen für selbes ableitete, konnte nicht mehr länger festgehalten werden, nachdem uns die fortschreitende Wissenschaft mit ausgesprochenen Säuren bekannt gemacht hatte, die gar keinen Sauerstoff enthalten. Doch lässt sich nicht verhehlen, dass auch die moderne Auffassung, namentlich bei gewissen gasförmigen Säuren, gefährlichen Klippen begegnet.

Warum man gewisse Säuren als Verbindungen von Anhydriden mit Wasser: als Hydrate betrachtet.

Bei den vorstehenden Betrachtungen haben wir uns ausschliesslich auf dem sicheren Boden der Thatsachen bewegt, wir müssen ihn aber verlassen und den schwankenden der Hypothese betreten, wenn wir die Bezeichnung der Salpetersäure als Salpetersäurehydrat, so wie die des Salpetersäureanhydrids, als wasserfreie Salpetersäure erklären wollen. Diese Bezeichnungen stehen in sehr naher Beziehung zur Lavoisier'schen Ansicht von den Säuren und werden auf alle sauerstoffhaltigen Säuren ausgedehnt. Es liegt Ihnen nämlich die Annahme zu Grunde, dass diese Säuren Wasserverbindungen: Hydrate gewisser Oxyde nicht-metallischer oder metallischer Elemente, seien, während die Anhydride diese Oxyde selbst, nicht an Wasser gebunden darstellen. Nach dieser Theorie wäre demnach dasjenige, was einem Oxyde den sauren Charakter verleiht, chemisch gebundenes Wasser.

Allein diese Annahme ist hypothetischer Natur, sie involvirt diejenige einer bestimmten Gruppierung der Elemente chemischer Verbindungen, welche wir weder sehen, noch berechnen, noch endlich experimentell mit Sicherheit ermitteln können, sondern einfach aus gewissen indirecten Gründen ableiten. Die Analyse der Salpetersäure lehrt uns durchaus nicht mehr als die Thatsache kennen, dass in dieser Verbindung auf 14 Gewthle. Stickstoff 48 Gewthle. Sauerstoff und 1 Gewthl. Wasserstoff enthalten sind, was wir durch die empirische Formel HNO_6 ausdrücken; die der Bezeichnung Salpetersäurehydrat entsprechende rationelle Formel dieser Verbindung, HO, NO_5 , setzt eine bestimmte Gruppierung der Elemente derselben voraus, sie lässt den Wasserstoff darin als Wasser enthalten sein und zwar als an Salpetersäureanhydrid gebundenes, so-

genanntes Hydratwasser. Die Gründe, auf welche sich diese „rationelle“ Formel der Salpetersäure stützt, sind allerdings gewisse Thatsachen, aber es sind keine solche Thatsachen, welche sie ihrer hypothetischen Natur zu entkleiden vermögen. Die rationelle Formel HO, NO_5 , findet ihre Stütze in der unbezweifelten Thatsache, dass Salpetersäureanhydrid, NO_5 und Wasser, HO , sich zu Salpetersäure vereinigen, ferner in der ebenso sicheren Thatsache, dass bei der Sättigung von Salpetersäure mit Kaliumoxyd, Kupferoxyd oder einem anderen Metalloxyde Wasser: HO , abgeschieden wird, was die Theorie durch nachstehende rationelle Formeln ausdrückt:

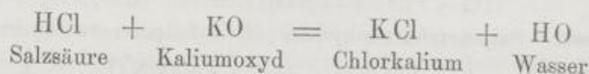


Allein aus der Thatsache, dass Salpetersäureanhydrid und Wasser sich zu Salpetersäure vereinigen, folgt durchaus nicht mit Nothwendigkeit, dass nach der Vereinigung in der dadurch entstandenen Salpetersäure, die beiden Stoffe noch in derselben Gruppierung gedacht werden müssen und ebenso wenig ist es durch die Thatsache, dass Salpetersäure und Kupferoxyd sich zu einem Salze unter Abscheidung von einem Aequivalent HO vereinigen, strict bewiesen, dass dieses Wasser in der freien Säure bereits als solches enthalten war und dass wir uns in dem Salze Salpetersäureanhydrid und Kupferoxyd noch als solche, wengleich gebunden vorstellen müssen. So wie uns die Analyse der Salpetersäure nicht mehr lehrt, als dass in dieser Verbindung 1 Aeq. N, 6 Aeq. O und 1 Aeq. H enthalten sind, so erfahren wir aus der Analyse des durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Salpetersäure entstandenen Salzes nur, dass darin auf 14 Gewichtstheile Stickstoff 48 Gewichtstheile Sauerstoff und 31 Gewthle. Kupfer enthalten sind, was wir durch die empirische Formel CuNO_6 ausdrücken. Die hypothetische Grundlage dieser Theorie dürfte uns nicht abhalten, dieselbe, welche zahlreiche chemische Vorgänge sehr übersichtlich darzustellen gestattet, zu adoptiren, denn wir werden uns zur Genüge überzeugen müssen, dass wir in der Chemie in zahlreichen Fällen der Hypothese nicht entrathen können, allein der Zweck derselben muss immer der sein, die Wege des Verständnisses zu ebnen, unsere Erfahrung zu ergänzen und alles Verwandte unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. Allein die in Frage stehende Theorie trennt vielmehr willkürlich eng Verwandtes, indem sie eine fundamentale Unterscheidung zwischen den sogenannten Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren nöthig macht. Nach ihrer Anschauung sind die Säuren Verbindungen, welche chemisch gebundenes, sogenanntes Hydratwasser enthalten, welches in den Salzen durch Metalloxyde ersetzt ist. Nun giebt es aber ausgesprochene starke Säuren, die Chlorwasserstoffsäure ist eine solche und ihre Formel HCl , welche gar keinen Sauer-

Warnm
diese Theo-
rie nicht
consequent
durchführ-
bar ist.

Es giebt Säuren, die gar keinen Sauerstoff enthalten.

stoff enthalten, mithin auch kein Wasser enthalten können. Diese Säuren sättigen sich mit Basen ebenso, wie die sauerstoffhaltigen Säuren, die dabei gebildeten Salze verhalten sich den Salzen der sauerstoffhaltigen Säuren in den meisten Punkten analog, aber auch sie enthalten keinen Sauerstoff, können daher auch keine Metalloxyde enthalten. Werden endlich solche Säuren mit Metalloxyden zusammengebracht, so wird ebenfalls Wasser abgeschieden, was aber natürlich unmöglich von der Säure abstammen kann. Erläutern wir diese Verhältnisse an der Salzsäure, so haben wir in ihr eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff, HCl. Lassen wir auf Salzsäure Kaliumoxyd, KO, einwirken, so ist der Vorgang folgender:



Die Hydrat-Theorie lässt demnach für die Wasserstoffsäuren eine gesonderte abweichende Betrachtung unabweislich erscheinen. Diese wird aber vermieden, wenn wir von dem, beiden Säuren gemeinsamen, dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoff ausgehen und auf diesem Gebiete den Boden der Thatsachen so wenig wie möglich verlassen. Wir werden später noch genügende Veranlassung finden, den Begriff der Säuren und Salze weiter zu entwickeln; für die folgenden Verhältnisse sind aber die nun in den allgemeinsten Umrissen gegebenen Begriffsbestimmungen völlig ausreichend.

Vorkommen der Salpetersäure.

Vorkommen. Die Salpetersäure findet sich im freien Zustande in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in Gestalt salpetersaurer Salze ziemlich verbreitet; in Verbindung mit Ammoniak in sehr geringer Menge im Regenwasser und in vielen Brunnenwassern.

Bildung und Darstellung.

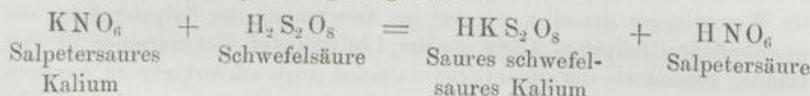
Bildung und Darstellung. Durch directes Zusammenbringen von Sauerstoff und Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen lässt sich keine Salpetersäure erzeugen. Wohl aber entsteht eine geringe Menge Salpetersäure, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche 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 Kalium 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.

Zur Darstellung der Salpetersäure benutzt man gewöhnlich ein salpetersaures Salz, welches unter dem Namen Salpeter bekannt ist: sal-

petersaures Kalium oder Kaliumnitrat nach der mehr wissenschaftlichen Bezeichnung. Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures schwefelsaures Kalium führt. Indem nämlich die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist als die Salpetersäure, sonach zum Kalium eine stärkere Affinität besitzt, setzt sie die Salpetersäure in Freiheit, die in der Wärme in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet.

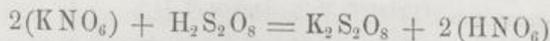
Durch Destillation von Salpeter und Schwefelsäure.

Der Vorgang wird gewichtlich in unserer Zeichensprache durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



101,2 Gewthle. Salpeter, mit 98 Gewthln. Schwefelsäure destillirt, geben demnach 63 Gewthle. Salpetersäure und 136,2 Gewthle. saures schwefelsaures Kalium.

Aus der hier gegebenen Formel der Schwefelsäure, die wir allerdings noch nicht näher kennen, ersehen wir jedenfalls, dass diese Säure zwei Aequivalente Wasserstoff enthält und die Erfahrung lehrt uns, dass beide Aequivalente durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Aequivalenten destilliren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur 1 Aeq. ihres Wasserstoffs durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Aequivalente Salpetersäure nur 1 Aeq. Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmässiger wäre, 2 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. Schwefelsäure zu destilliren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müsste, aus beiden Aequivalenten Salpeter, die Salpetersäure in Freiheit zu setzen, unter der Voraussetzung nämlich, dass der Process gemäss nachstehender Formelgleichung verlief:



was auf 202,4 Gewthle. Salpeter 98 Gewthle. Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, dass dieses Verhältniss kein zweckmässiges ist, indem der Vorgang obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, bis auf 220° C., gesteigert wird, bildet sich auch nun das saure schwefelsaure Salz und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur 1 Aeq. Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden H-Aequivalenten der Schwefelsäure, das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die

Temperatur bis auf 220°C., so wird allerdings auch das zweite H-Aequivalent der Schwefelsäure durch K ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Aequivalent Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff, von welchen erstere in der unzersetzten Säure sich auflöst und dieselbe verunreinigt. Die so dargestellte unreine Säure führt den Namen rothe rauchende Salpetersäure.

Durch Destillation von Chilisalpeter und Schwefelsäure.

Zur Darstellung grösserer Mengen Salpetersäure verwendet man auch wohl salpetersaures Natrium, sogenannten Chilisalpeter, der mit Schwefelsäure destillirt, ebenfalls Salpetersäure liefert. Der Vorgang ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Gewinnung der Salpetersäure aus gewöhnlichem Salpeter, allein da der Chilisalpeter viel unreiner in den Handel kommt als der eigentliche Salpeter, auch schwieriger zu reinigen ist, wird die aus Chilisalpeter dargestellte Salpetersäure gewöhnlich sehr unrein, auch schäumt die Mischung bei der Destillation stark.

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 Bezeichnung Salpetersäure und die lateinische: *Acidum nitricum* sind von dem Material ihrer Darstellung: Salpeter, lat. *Nitrum*, abgeleitet.

Die Salpetersäure wird im Grossen fabrikmässig und dann meist aus Chilisalpeter dargestellt.

Salpetersäureanhydrid. Wasserfreie Salpetersäure.



Aequivalentgewichtsformel.

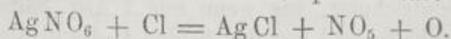


Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 54. Molekulargewicht = 108. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 25,9, Sauerstoff 74,1.

Eigenschaften.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber: AgNO_3 , ein Salz, welches an Stelle des einen Aequivalentes H der Salpetersäure 1 Aeq. Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken lässt, so bildet sich Chlorsilber: AgCl und Salpetersäureanhydrid: NO_5 , während 1 Aeq. Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Untersalpetersäure, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drückt nachstehende Formelgleichung, in unserer auf die Aequivalent- oder Verbindungsgewichte basirten Zeichensprache aus:



Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Diesel-

ben schmelzen schon bei einer Temperatur von $+ 29^{\circ}$ bis 30° C. und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen $+ 45^{\circ}$ 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.

Wasser vereinigt sich mit dem Salpetersäureanhydrid unter Erwärmung und ohne Gasentwicklung zu Salpetersäure ($\text{NO}_5 + \text{HO} = \text{HNO}_6$)
Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch.

Untersalpetersäure.

Syn. Untersalpetersäureanhydrid.



Gewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 46. Molekulargewicht = 46. Volumgewicht (specif. Gewicht) des Dampfes (H = 1) 23, (atmosph. Luft = 1) 1,59. Specif. Gewicht des tropfbarflüssigen: 1,451 (Wasser = 1). Procent. Zusammensetzung: Stickstoff 30,44, Sauerstoff 69,56.

Die Untersalpetersäure ist ein Körper, der innerhalb ziemlich enger Temperaturgrenzen alle drei Aggregatzustände annehmen kann. Bei $- 20^{\circ}$ C. stellt sie farblose prismatische Krystalle dar, welche bei ungefähr $- 11,5^{\circ}$ bis $- 12^{\circ}$ 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 $- 30^{\circ}$ C. wieder.

Die Untersalpetersäure besitzt einen sehr unangenehmen, ersticken- den 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 Stickstoffoxyd. Es ist



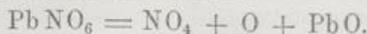
Die Untersalpetersäure ist nach unserer, von Säuren gegebenen Definition keine Säure, da sie keinen Wasserstoff enthält. Aber auch der Name Anhydrid kommt ihr eigentlich nicht zu, da sie sich mit Wasser nicht vereinigt, sondern dadurch, wie wir eben gesehen haben, zersetzt wird. Sie bildet endlich keine Salze. Mit Basen zusammengebracht, liefert sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen.

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 Blei.

Darstellung. Man erhält die Untersalpetersäure durch Einwirkung von Stickoxydgas auf überschüssiges Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft. Leichter und bequemer stellt man die Untersalpetersäure durch Erhitzen des salpetersauren Bleis dar, welches dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt:



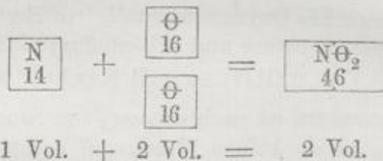
Die Untersalpetersäure wird durch starke Abkühlung des Recipienten verdichtet und je nach der Temperatur, entweder flüssig oder krystallisirt erhalten.

Volumverhältnisse der Untersalpetersäure.

Volumetrische Zusammensetzung. In Dampfgestalt enthält die Untersalpetersäure auf 1 Vol. Stickstoff 2 Vol. Sauerstoff, welche 2 Vol. Untersalpetersäure bilden. Da das Volumgewicht des Stickstoffs = 14 und jenes des Sauerstoffs = 16 ist, so vereinigen sich

1 Vol. Stickstoff	14
2 „ Sauerstoff	32
2 „ Untersalpetersäure	46

Das Volumgewicht, d. h. das Gewicht eines Volumens Untersalpetersäure, wäre demnach $23 = \frac{46}{2}$, womit der Versuch, d. h. das gefundene specifische Gewicht des Untersalpetersäuredampfes, sehr gut stimmt. Da sich zu Untersalpetersäure 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff vereinigen, das Volumen der Verbindung aber nur 2 Vol. beträgt, so findet hier ganz ähnlich wie beim Wasserdampf eine Condensation um $\frac{1}{2}$ statt, was die nachstehende graphische Darstellung versinnlicht, welche ausserdem dazu bestimmt ist, die enge Beziehung der Volumgewichte zu den Aequivalentgewichten bei Gasen zu erläutern. Die gleich grossen Quadrate bedeuten uns gleiche Volumina; die dazu gehörigen Gewichte sind sammt den betreffenden Symbolen eingeschrieben; das Doppelquadrat zeigt die Condensation von 3 Vol. auf 2 Vol. an:



Wir ersehen demnach aus dieser graphischen Darstellung, dass zu Untersalpetersäuredampf 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff zusammentreten, ferner, dass dem Gewichte nach, in der Untersalpetersäure 14 Gewichtstheile Stickstoff und 32 Gewthle. Sauerstoff vereinigt sind, dass das Volumen des gebildeten Untersalpetersäuredampfes = 2 Vol. ist, welche 46 Gewthle. betragen, dass mithin das Volumgewicht (specif. Gew.) des Untersalpetersäuredampfes $\frac{46}{2} = 23$ ist. Aus diesen Daten können wir

ohne Schwierigkeit auch die procentische Zusammensetzung der Untersalpetersäure berechnen.

Salpetrige Säure.

Syn. Salpetrigsäureanhydrid.



Aequivalentgewichtsformel.



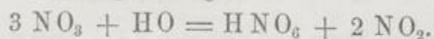
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 38. Molekulargewicht = 76. Volumgewicht (specif. Gewicht) des Dampfes (Wasserstoff = 1), berechnet: 38; (atmosphärische Luft = 1), berechnet: 2,63. Procent. Zusammensetzung: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16.

Diese Verbindung ist 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:

Eigenschaften.



Sowie die Untersalpetersäure kann auch die salpetrige Säure nicht als wahre Säure betrachtet werden, da sie keinen Wasserstoff enthält. Sie ist ein Anhydrid, dessen Säure im freien Zustande noch nicht dargestellt ist. Wohl aber lassen sich Salze derselben: die salpetrigsäuren Salze, darstellen, aber, was bemerkenswerth ist, nicht aus dem Salpetrigsäureanhydrid, sondern durch Glühen von gewissen salpetersäuren Salzen, die dabei unter Entwicklung von Sauerstoffgas in salpetrigsäure Salze übergehen. Sie entwickeln beim Zusatz anderer Säuren rothe Dämpfe.

Die salpetrige Säure verbindet sich mit Basen zu den salpetrigsäuren Salzen.

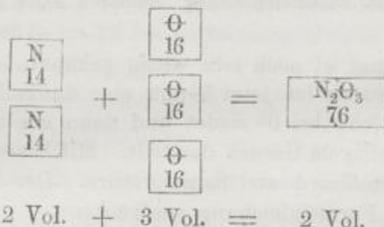
Vorkommen, Bildung und Darstellung. Salpetrige Säure im freien Zustande findet sich in der Natur nicht, wohl aber eine geringe Menge von salpetrigsäurem Ammonium in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in den meisten Quellwassern. Salpetrige Säure wird auf mehrfache Weise, so beim Vermischen 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 salpe-

trige 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 Gewthn. auf -20°C . abgekühlter Untersalpetersäure mittelst einer zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre 45 Gewichtthle. 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.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Die salpetrige Säure in Dampfgestalt enthält nach der Berechnung 2 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. condensirt. In graphischer Darstellung:



In der salpetrigen Säure sind demnach 2 Vol. Stickstoff = 28 Gewthn. mit 3 Vol. Sauerstoff = 48 Gewthn. zu 2 Vol. Salpetrigsäureanhydrid-dampf verdichtet, welche 76 Gewthle. wägen. Das Volumgewicht der Verbindung berechnet sich mithin zu $\frac{76}{2} = 38$.

Stickstoffoxyd. Stickoxyd.

NO_2

Aequivalentgewichtsformel.

Aequivalentgewicht = 30. Molekulargewicht = 30. Volumgewicht (specifisches Gewicht $\text{H} = 1$) 15; (atmosphärische Luft = 1) 1,039. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 46,67, Sauerstoff 53,33.

NO

Atomistische Molekularformel.

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. Wässrige 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 grünen 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 Pflanzenfarben 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. 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.

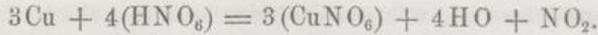
Vorkommen und Bildung.

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

Darstellung

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 Kupfer bildet. Der Vorgang wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

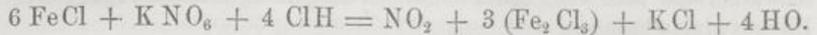
aus Kupfer und Salpetersäure,



So wie Kupfer wirken auch Silber und Quecksilber.

aus Eisen-
chlorür, Sal-
peter und
Salzsäure.

Eine andere Methode der Darstellung des Stickoxydgases besteht darin, Salpeter (salpetersaures Kalium) 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:



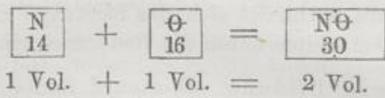
Reines Stickoxyd erhält man ferner durch Einwirkung von schwefliger Säure auf erwärmte verdünnte Salpetersäure.

Volumver-
hältnisse des
Stickoxyds.

Volumetrische Zusammensetzung. Erhitzt man in einem genau gemessenen Volumen Stickoxydgas Natrium, so entzieht dieses dem Gase sämtlichen Sauerstoff, indem sich das Metall oxydirt und es bleibt reiner Stickstoff zurück. Bestimmt man nun das Volumen, so findet man, dass es genau die Hälfte des vorher vorhanden gewesenem beträgt. In einem Vol. Stickoxydgas ist daher $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff enthalten.

1 Vol. Stickoxyd wägt	15	
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff wägt $\frac{16}{2}$ =	8	
$\frac{1}{2}$ „ Stickstoff wägt $\frac{14}{2}$ =	7	

Es vereinigen sich demnach zu zwei Vol. Stickoxyd 1 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff ohne Verdichtung, woraus sich auch die gewichtliche Zusammensetzung aus den bekannten Volumgewichten des Stickstoffs und Sauerstoffs ergibt. Graphisch in unserer bekannten Darstellungsweise:



Stickstoffoxydul. Stickoxydul.

<p>NO</p> <p>Aequivalentgewichtsformel.</p> <p>Aequivalentgewicht = 22. Molekulargewicht = 44. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1) 22; (atmosph. Luft = 1) 1,527. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 63,77, Sauerstoff 36,23.</p>	<p>N₂O</p> <p>Atomistische Molekularformel.</p> <p>Molekulargewicht = 44. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1) 22; (atmosph. Luft = 1) 1,527. Proc. Zusammensetzung: Stickstoff 63,77, Sauerstoff 36,23.</p>
---	---

Eigen-
schaften.

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 eigen-

thümlichen, nicht unangenehmen süßlichen Geruch und Geschmack, ist schwerer als 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 jener 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 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 noch glimmender Spahn von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich giebt 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.

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 Nervenaufrregung, bis zu maniacalischen Anfällen sich steigend, hervor. Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zerfällt es in seine Elemente: Stickstoff- und Sauerstoffgas; lässt man es über bis zur Rothgluth erhitztes Kalihydrat streichen, so liefert es Salpetersäure und Ammoniak. 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. Das Stickstoffoxydul findet sich in der Natur nicht.

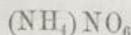
Bildung und Darstellung. Das Stickstoffoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduction der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduction des Stickoxyds mittelst schwefligsaurer Salze, durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter-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

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

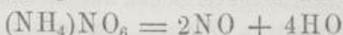
Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium.

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



worin NH_4 einen metallähnlichen Körper bedeutet, der analog den Metallen selbst, den Wasserstoff in Säuren zu ersetzen und dadurch Salze zu bilden vermag und die Zerlegung durch nachstehende Formelgleichung:



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

Volumverhältnisse.

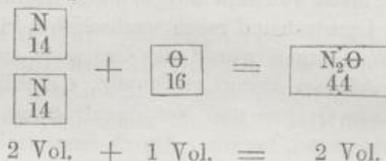
Volumetrische Zusammensetzung. Bereits weiter oben wurde bemerkt, dass, wenn man Stickoxydulgas durch oxydable Körper, z. B. Kalium, zersetzt, das Volumen des rückständigen Stickstoffgases gleich ist dem Volumen des Stickoxydulgases selbst. Es muss sonach bei der Vereinigung der beiden Gase Condensation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

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens Stickoxydulgas oder von seinem specifischen Gewichte, was dasselbe ist, = 22
das Gewicht eines Volumens Stickstoff ab . = 14

so bleibt 8

Diese Zahl repräsentirt aber das Gewicht eines halben Volumens Sauerstoff, denn $\frac{16}{2} = 8$.

Demnach entstände das Stickoxydulgas durch Vereinigung von 2 Volumina Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff, wobei Verdichtung zu 2 Volumina stattfindet. Graphisch:



2 Vol. Stickstoffoxydulgas entstehen demnach durch Verdichtung von 2 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, zugleich aber durch Vereinigung von 28 Gewthln. Stickstoff und 16 Gewthln. Sauerstoff und das Gewicht des so gebildeten Stickoxyduls beträgt 44. Setzt man die Proportionen an:

$$44 : 28 = 100 : x = 63,63$$

$$44 : 16 = 100 : x = 36,37$$

so erhält man obige Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Gases, welche mit den durch die Gewichtsanalyse gefundenen gut übereinstimmen.

Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

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.

Atmosphärische Luft.

Zusammensetzung derselben.

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

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 denselben 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.

Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

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
	<hr/>
	100,000.

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 vermittelt der Pflanzen zurückkehrt, wie bereits weiter oben (S. 77) 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 Volumensmenge 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 Wärmeentwicklung 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. Was-

ser 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 vorkommende 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 $N_2 O$. Nehmen wir nämlich den Sauerstoffgehalt dem Gewichte nach, in runder Zahl zu 23 und den Stickstoff zu 77 an, so verhält sich:

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

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 haben; doch sind die negativen Eigenschaften des Stickstoffs durch die positiven des Sauerstoffs natürlich aufgehoben. Sie ist schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter, wie alle Gase wägbare und zwar wägen 1000 C. C. derselben bei 0° und 0,760 Millimeter Luftdruck 1,293 Grammes. Ihr specifisches Gewicht ist, wenn $H = 1$, 14,43, wurde aber früher allgemein $= 1$ gesetzt und diente 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 als Sauerstoff, sie ist ferner 773 mal leichter als Wasser und 10513,5 mal leichter als Quecksilber.

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,

Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Druck der atmosphärischen Luft.

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.

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

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 Par. Zoll oder 760 Millimeter Höhe. Da nun eine Quecksilbersäule von 28 Par. Zoll Höhe und einem Quadratzoll Querschnitt, ungefähr 16 preussische Pfunde wägt, 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 als 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 Gesamthöhe ungefähr 10 bis 12 geographische Meilen beträgt.

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 ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgrade, in Luftströmungen, der sphäroidischen Gestalt der Erde und andern noch nicht näher gekannten Ursachen begründet sind.

Barometerstand. Normalbarometerstand.

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 (Ocean), d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 Millimeter oder nahezu 28 Par. Zoll.

Ihr Ausdehnungscoefficient ist = 0,003665.

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 wahren Gase, ohne Unterschied ihrer Natur zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichmässig ausdehnen; diesem Gesetze folgt auch die atmosphärische Luft und es ist ihr Ausdehnungscoefficient 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 Ein-

schränkung, 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.

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. 9), 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 Volumensbestimmung eines Gases keinen Werth hat, wenn man die Temperatur und den Barometerstand nicht kennt, unter welchen sie gemacht wurde. Um gemeinverständliche Resultate zu erhalten, ist man übereingekommen, die bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Barometerstande gemessenen Gasvolumina stets auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, d. h. auf eine Temperatur von 0° und einen Barometerstand von 760 Millimeter zu reduciren. Zu diesem Behufe findet nachstehende Formel Anwendung. Praktische
Bedeutung
dieser
Gesetze.

Reduction
der Gasvo-
lumina auf
Normaltem-
peratur und
Normalba-
rometer-
stand.

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

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

setzt man dieses Volumen $= v$, so ist

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

*) 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:

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

Hierbei kann auch die Tension des Wasserdampfes in Betracht kommen.

Diffusion der Gase.

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

Bei Volumbestimmungen 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.

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.

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

In Wasser ist die atmosphärische Luft etwas löslich, doch wurde Luftgehalt des Wassers. 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.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der Eudiometrische Methoden. 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. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so setzt dieses die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoffe durch den elektrischen Funken voraus. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Messröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte, zu analysirende Luftvolumen genau, lässt etwa die Hälfte dieses Volumens Wasserstoffgas hinzutreten, misst das Volumen des Gasgemenges und veranlasst die Verpuffung, indem man mittelst einer kleinen Leydener Flasche einen elektrischen Funken durch das Gasgemenge schlagen lässt. Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Theil des Gases, nämlich Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, misst man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist immer $\frac{1}{3}$ des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen und damit der Sauerstoff bestimmt. Ein Beispiel wird die Methode klar machen; es hätte betragen:

die Luft im Eudiometer	15	Cubikcentimeter
das Volumen nach Zutritt von Wasserstoff	23,2	"
das Volumen nach der Verpuffung	13,8	"
daher die Volumenverminderung	9,4	"

Davon nun ist $\frac{1}{3} = \frac{9,4}{3}$, d. h. 3,13 C.C., Sauerstoff. 15 C.C. Luft enthalten demnach 3,13 C.C. Sauerstoff, mithin 100 C.C. Luft 20,9 C.C. Sauerstoff ($15 : 3,13 = 100 : x = 20,9$). 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.

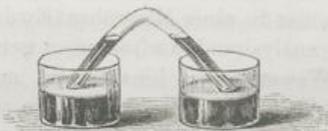
Chemische Technik und Experimente.

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

Fig. 46.



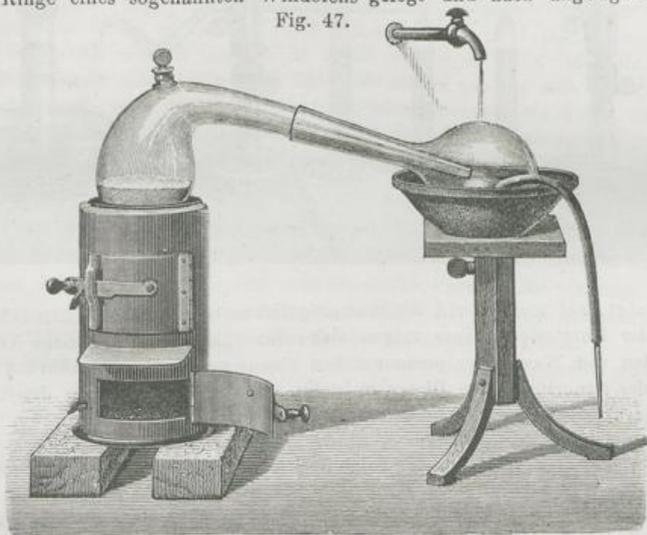
lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Fussboden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe 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 Kalilauge enthält dann eine gewisse Menge salpetersaures Kalium, worin sich die Salpetersäure durch die geeigneten Reagentien, namentlich durch Indigolösung und Schwefelsäure, nachweisen lässt.

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, welches man anzündet. 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.

Zur Darstellung der Salpetersäure bringt man gleiche Gewichtstheile gepulverten und getrockneten Salpeters und concentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmässig mit durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Tubulus versehen ist, dass man zuerst den Salpeter in die Retorte giebt und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiesst. Die Retorte wird nun, wie es Fig. 47 zeigt, in eine Sandcapelle, oder auf die Ringe eines sogenannten Windofens gelegt und nach angelegter geräu-

Darstellung der Salpetersäure.

Fig. 47.



miger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, unter guter Abkühlung so 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 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 Partien 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.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

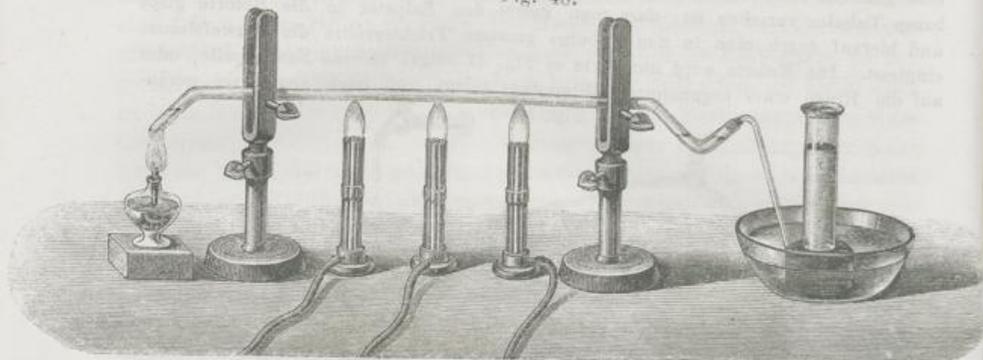
1. Constatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und thierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung der Hitze. Dass sich die Salpetersäure bei schwacher Rothglühhitze in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt, lässt sich durch nachstehendes von A. W. Hofmann angegebene Experiment trefflich veranschaulichen. Fig. 48 (a. f. S.) zeigt den für die Ausführung desselben geeigneten Apparat.

Die Salpetersäure wird in dem zugeschmolzenen, abwärts gebogenen Ende der Glasröhre, deren vorderer Theil durch Gasflammen zum Rothglühen erhitzt wird, zum Sieden gebracht. Das vordere offene Ende der Röhre ist knieförmig gebogen,

Experimente mit Salpetersäure.

um die unzersetzte verflüchtigte Säure zu verdichten. In der Mündung derselben ist eine Gasleitungsröhre eingepasst, welche unter die Brücke der pneumatischen

Fig. 48.



Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glascylinder steht. Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure zeigen sich sehr bald in der erhitzten Glasröhre und werden vom Wasser der pneumatischen Wanne aufgenommen, während in dem Glascylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und nach der Füllung desselben, an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist.

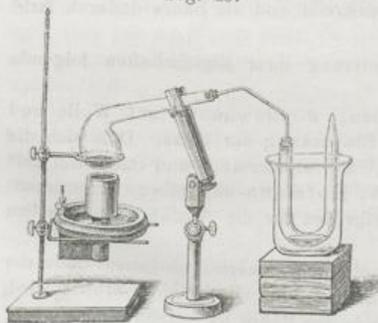
4. Einwirkung des Lichtes; 5. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, auf Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 6. auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentins durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuchs ist es am zweckmässigsten, ein Gemisch von höchst concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure 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. 7. Entfärbung der Indigolösung und 8. 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. Gewicht.

Darstellung
der Unter-
salpeter-
säure.

Um Untersalpetersäure darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte zu $\frac{1}{3}$ mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersauren Blei und

Fig. 49.



verbindet dieselbe, wie in Fig. 49 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 Parteen farblos und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirter Säure. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dass die ersten Parteen gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

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 ppropartig vorschiebt und die Röhre verstopft.

Die Bildung des salpétrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmässig mittelst des auf Seite 98 Fig. 30 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 Kalium entfärbt. (Empfindlichste Reactionen auf salpétrige Säure.)

Das Stickoxyd erhält man am einfachsten durch Uebergiessen von Kupferdrehspähen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., in dem beistehend (Fig. 50) abgebildeten Apparate und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Salzlösung sehr concentrirt wird, so lässt die Gasentwicklung 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:

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.

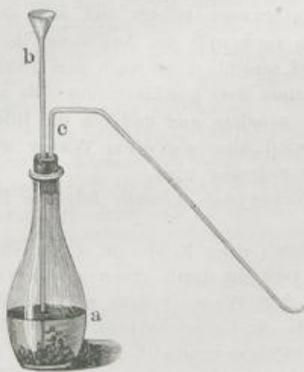
Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich weiten mit atmosphärischer Luft gefüllten, mit der Mündung nach abwärts stellt und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die rothen Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmässig vertheilen, durch 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 Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten, hohen

Darstellung
des Stick-
oxyda.

Experi-
mente mit
Stickoxyd-
gas.

Fig. 50.

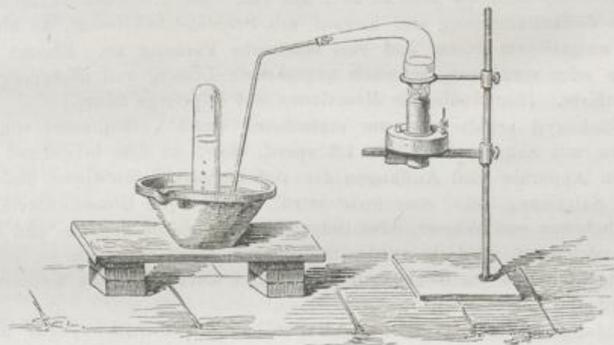


Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durcheinander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Spahn. Auch mittelst einer mit Stickoxydgas 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 Stick-
oxydul-
gases.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 51 vorgenommen.

Fig. 51.



Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstoßenes kohlen-saures Ammonium 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:

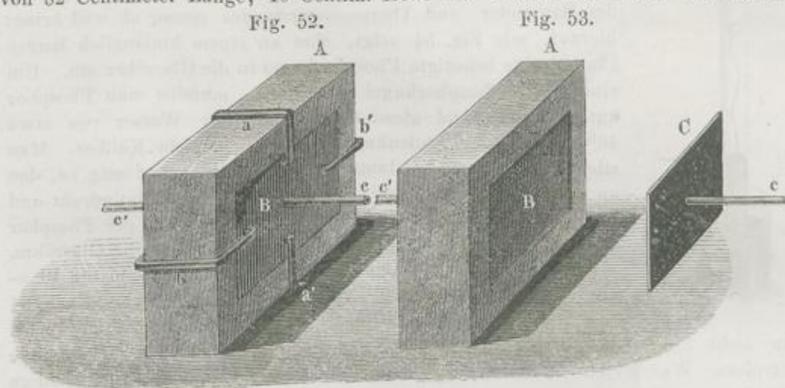
Experi-
mente mit
Stickoxy-
dulgas.

1. Verbrennung eines Spahns, eines Kerzens, 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 Gasmengens wie beim Knallgas. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rothgelben Dämpfe. 5. 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:

A, Fig. 53, ist ein Bausandstein oder eine aus Backsteinen aufgeführte Mauer von 82 Centimeter Länge, 40 Centim. Höhe und 13 Centim. Dicke. An den bei-

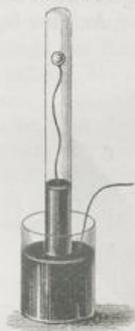
Pettenkofer's Apparat zur Demonstration der Porosität der Bausteine.



den 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 entgegen gesetzte Wand des Bausteines eingesetzt. Diese Platten sind, wie Fig. 52 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 Zweitbalerstückes 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 Steines mit einem impermeablen 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 Sauer-
stoffs der
atmosphäri-
schen Luft.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, misst man ein gewisses, in einer genau kalibrierten Glasröhre enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau ab und bringt hierauf, wie Fig. 54 zeigt, eine an einem hinlänglich langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in die Glasröhre 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 in der Glasröhre, als noch Volumensabnahme stattfindet und sich um die Phosphorkugel herum weisse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumensabnahme mehr.



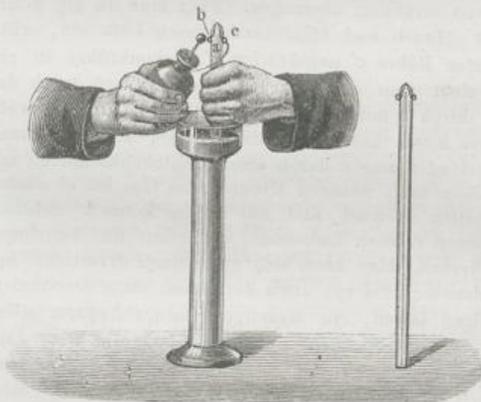
Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und misst das rückständige Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reducirt man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die, für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl, dem Verhältniss von 21 Volumprocenten sich nähern.

Auf welche Weise bei dem S. 143 beschriebenen Versuch die Verpuffung vorgenommen wird, versinnlicht Fig. 55 und 56.

Fig. 56 stellt den gebräuchlichen Endiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach aussen in Oesen münden und nach innen möglichst wenig

Fig. 55.

Fig. 56.



von einander abste-
hen; Fig. 55, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Endiometer-
röhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analysirenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit herabgedrückt, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht. Die eine Oese *c* verbindet man mittelst eines Platindrachtes mit der äusseren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während man die Oese *b* mit dem Knopfe der Flasche

berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, lässt sich die stattgefundene Volumensabnahme leicht constatiren.

Es ist übrigens diese Volumensabnahme anschaulicher zu machen, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (Fig. 57 sammt dem dazu gehörigen Endiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Endiometer-
röhre durch einen Cautchoukring und

schiebt unter das untere offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung die mit vulcanisirtem Cautchouk überzogene Korkplatte,

Fig. 57.

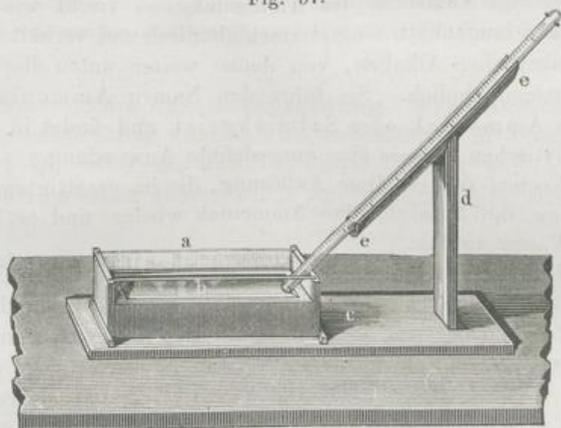


Fig. 58.



Fig. 58, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man klemmt mittelst eines Halterarms das untere Eudiometerende fest gegen und nimmt die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann in Folge des Aufstossens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne, derselbe zertrümmert werden.

A m m o n i a k.



Äquivalentgewichtsformel



Atomistische Molekularformel

Aequivalentgewicht = 17. Molekulargewicht = 17. Volumgewicht (specifisches Gewicht $H = 1$) 8,5. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 0,5893. Specif. Gew. der liquiden bei 0° 0,6234 (Wasser von $0^\circ = 1$) Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 17,61, Stickstoff 82,39.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechend durchdringendem, Eigen- zu Thränen reizendem Geruch, welches durch starke Abkühlung bis auf schaften. -40°C. oder bei $+10^\circ\text{C.}$ unter einem Druck von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei -80°C. 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° löst 1 Gramme Wasser unter dem Druck 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.

Ammoniak-
liquor, Sal-
miakgeist.

Die wässrige 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.

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, $\text{NH}_3 + 8\text{O} = \text{HN O}_6 + 2\text{H O}$; durch activen Sauerstoff wird es in salpetersaures Ammonium verwandelt. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung des Ammoniakgases in Wasser leitet (vergl. S. 114). Ueber geschmolzenes Kalium oder Natrium geleitet, zerfällt es in Kalium- oder Natriumnitrid und Wasserstoffgas: $\text{H}_3\text{N} + 3\text{K} = \text{K}_3\text{N} + 3\text{H}$. Mit reinem Sauerstoff gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken, oder einen brennenden Körper entzünden und verbrennt zu Wasser und Stickgas.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Ammoniak ist, zum Theil an salpetrige Säure gebunden, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, wengleich 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 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 Expirationsluft.

Bildung und
Darstellung.

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 anderen 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: $\text{N O}_2 + 5\text{H} = \text{N H}_3 + 2\text{H O}$. Seine einfachste Darstellung beruht auf der Zerlegung seiner Verbindungen durch caustische

Alkalien oder Kalk. Gewöhnlich erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium und gebranntem Kalk. Soll es als Gas erhalten werden, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Will man es in wässriger Auflösung, so leitet man das Gas bis zur Sättigung in Wasser.

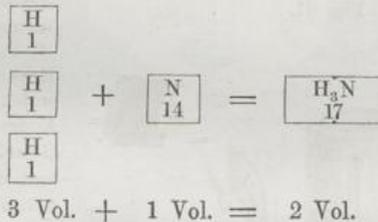
Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Ammoniakgas durch den galvanischen Strom zersetzt wird, so zerfällt es in 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, wobei es seinen Umfang verdoppelt, d. h. die 4 Volumina seiner Bestandtheile sind im Ammoniak selbst auf 2 Volumina condensirt.

Volumetrische Zusammensetzung.

2 Vol. Ammoniak enthalten demnach:

1 Volum Stickstoff	14 Gewthle.
3 " Wasserstoff	3 "
<hr/>	
2 Volumina Ammoniak	17 Gewthle.

Das Gewicht eines Volumens Ammoniak, d. h. das Volumgewicht (specif. Gew.) des Ammoniakgases berechnet sich demnach zu 8,5, womit das durch den Versuch gefundene übereinstimmt. Die gewichtliche und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks und das Verdichtungsverhältniss versinnlicht nachstehende graphische Darstellung, mit den uns nun schon genügend geläufigen Quadraten:

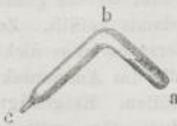


Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Ammoniaks als Gas im Kleinen erhitzt man sehr starken Ammoniakliquor, wie er gegenwärtig 20- ja 30procentig im Handel zu beziehen ist, zum Kochen, leitet das sich reichlich entwickelnde Gas, um es zu trocknen, durch eine mit Stücken gebrannten Kalks gefüllte Flasche und fängt es über Quecksilber auf. Fig. 59 (a. f. S.) versinnlicht den dazu geeigneten Apparat.

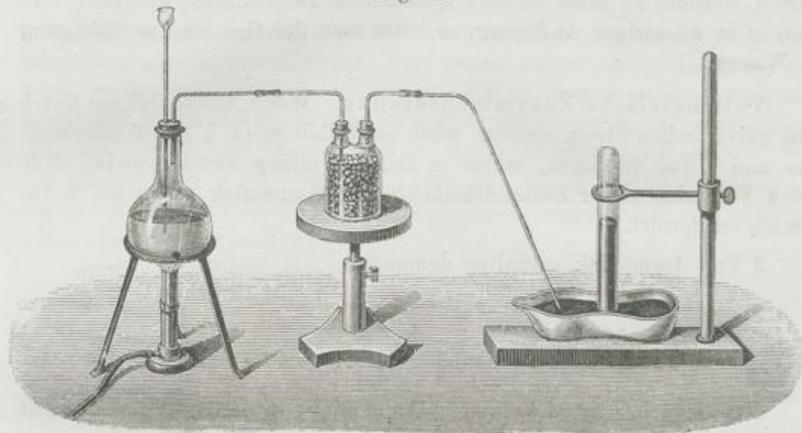
Darstellung des Ammoniakgases.

Fig. 60.



Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient der in Fig. 60 abgebildete Apparat. 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, Fig. 59.

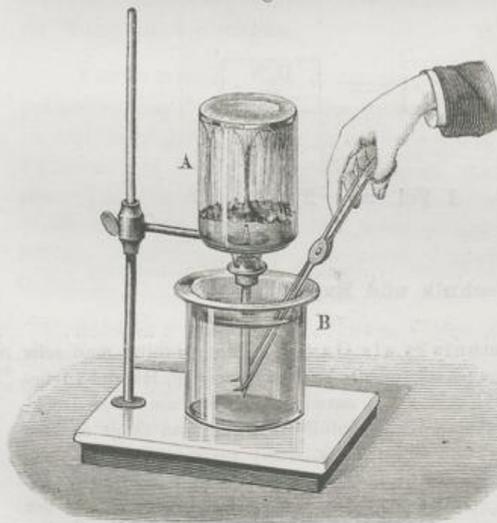


so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbiert wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Absorption
des Ammoniakgases
durch
Wasser.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbiert wird, lässt sich in sehr eleganter Weise durch folgenden, von Otto beschriebenen Versuch

Fig. 61.



demonstrieren. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche *A*, Fig. 61, ist mit einem Korke geschlossen, durch welche eine an beiden Enden spitz ausgebogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche Spitze derselben ist offen, die äussere zugeschmolzen und in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nöthig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit wie in Fig. 59 entwickelte Gas, mittelst einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden der, mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten leeren Flasche zu leiten und die-

selbe, wänn
I
n i a k
zustel
und
Amm
rasch
beruh
I
ser m

Die
hydra
entha
gefäss
röhre
Gewic
Sicher
an, so
tions-
Opera
I
Versu
I
niakli
von r
dung

selbe, wenn man sicher sein kann, dass sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Korke zu verschliessen.

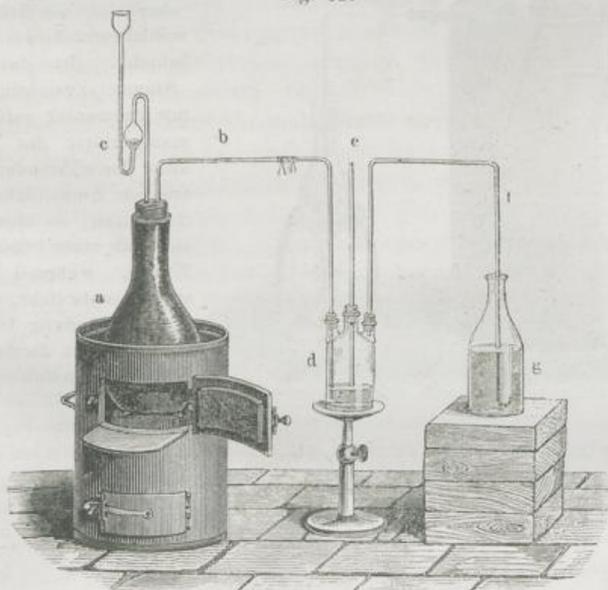
Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgas unter rascher Volumensabnahme des letzteren. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen Glascylinder zu $\frac{2}{3}$ mit Ammoniakgas über Quecksilber und lässt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem 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.

Den Ammoniakliquor oder Salmiakgeist erhält man durch Sättigen von Wasser mit Ammoniakgas. Es dient dazu der Apparat Fig. 62.

Schmelzen
des Eises im
Ammoniak.

Darstellung
des Ammo-
niakliquors.

Fig. 62.



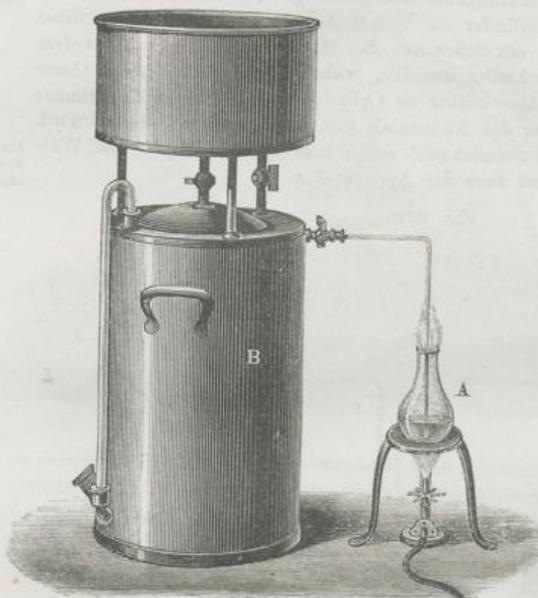
Das in dem, mit Sicherheitsröhre versehenen Kolben *a*, aus Salmiak und Kalkhydrat entwickelte Ammoniakgas wird in der, ebenfalls eine Sicherheitsröhre *c* enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen und gelangt von hier in das Absorptionsgefäß *g*, welches zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird. Die Gasleitungsröhre muss bis auf den Boden der Absorptionsflasche reichen, da das spezifische Gewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist als das des Wassers. Sicherheitsröhren sind ferner unbedingt nothwendig, denn bringt man solche nicht an, so stürzt, wenn die Gasentwicklung nachlässt, das Wasser aus der Absorptions- und Waschflasche unfehlbar in den Entwicklungskolben zurück und die Operation ist verdorben.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase zeigt nachstehender Versuch, Fig. 63 (a. f. S.).

In dem weithalsigen Kolben *A* erhitzt man sehr concentrirten Ammoniakliquor zum Kochen und leitet aus dem Gasometer *B* 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 Am-

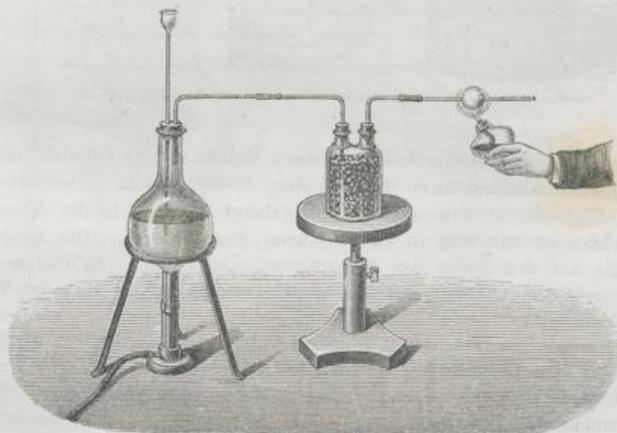
moniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Fig. 63.



Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumnitrid bewirkt man am einfachsten, indem man an den Ammoniakentwicklungsapparat, Fig. 59, statt der Gasleitungsröhre eine Kugelhöhre anfügt, in welcher sich ein Stückchen wohlabgetrocknetes Kalium befindet. Ist durch den Ammoniakgasstrom Alles mit Ammoniak gefüllt und man erhitzt das Kalium, unter fortwährendem Zuleiten von Ammoniakgas zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer braungrünen Kruste, während Wasserstoffgas entweicht, welches an der Mündung der Röhre angezündet fortbrennt. Fig. 64 versinnlicht das Experiment.

Fig. 64.



Symb.
SS =
32; S

von e
in W
licher
dünn
und
verw
ger
ches
Schw
Luft
Sch
ersta
die,
finde
wohl
schie
drise
dure
gew
Schw
dies
syste
rade
selb
sung
Schw

so
Mas
pla
des
die
wei
blic

S c h w e f e l.

Symb. S. Aequivalentgewicht = 16. Atomgewicht S = 32. Molekulargewicht SS = 64. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes Wasserstoff 1) bei 860° C. 32; Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) bei 860° C. 2,216. Specif. Gewicht des festen; krystallisirt: 2,045, amorph: 1,975 (Wasser = 1).

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 (monoklinoëdrischen) Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig, 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 Rhombenocäeder des vierten (rhombischen) Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der Schwefel ist sonach dimorph (S. 65).

Wenn man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser tropfen lässt, so erhält man eine schön hochgelbe, durchsichtige, 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:

Eigenschaft.

Schwefelblumen.

Stangenschwefel.

Der Schwefel ist dimorph.

Amorpher, plastischer Schwefel.

Allotropi-
sche Zu-
stände des
Schwefels.

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

Schwefel-
milch.

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines gelblich-weißen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulfuris 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.

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

Die besten
Lösungsmittel
für
Schwefel
sind Schwefelkohlenstoff und Chlor-
schwefel.

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.

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

Beim Ver-
brennen des
Schwefels
wird schwef-
lige Säure
gebildet,

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung zu vereinigen. Wenn der Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, welcher 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 Wärmeentwicklung, Kupfer und Silber verbrennen in Schwefeldampf, wie Eisen im Sauerstoffgas.

mit einigen
Metallen
verbindet er
sich unter
Feuerer-
scheinung.

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.

Vorkom-
men.

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 vulcanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulcanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulcane, den sogenannten Solfataren, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu $\frac{9}{10}$ 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 integrierender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Im Mineralreiche,

im Pflanzenreiche,

im Thierreiche.

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.

Gewinnung.

Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichen derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen; eine im spanischem Rohschwefel, durch Destillation kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten, vorkommende ist die mit Thallium, einem seltenen 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).

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Die ältere Theorie, welche basische, saure, indifferente und salzartige Oxyde unterscheidet und saure Oxyde solche Sauerstoffverbindungen nennt, welchen das Vermögen zukommt, durch chemische Bindung von Wasser in Säuren überzugehen, nimmt sieben Oxyde des Schwefels an, welche sämmtlich in dem oben angedeuteten Sinne als saure Oxyde zu bezeichnen wären. Es sind dies folgende:

	Schwefel	Sauerstoff
$S_2 O_2 =$ Dithionige Säure, Unterschweifige Säure	32	: 16
$S_5 O_5 =$ Pentathionsäure	80	: 40
$S_4 O_5 =$ Tetrathionsäure	64	: 40
$S_3 O_5 =$ Trithionsäure	48	: 40
$S O_2 =$ Monothionige Säure, Schweflige Säure .	16	: 16
$S_2 O_5 =$ Dithionsäure, Unterschweifelsäure . . .	32	: 40
$S O_3 =$ Schwefelsäure, Monothionsäure	16	: 24

Dazu ist aber mancherlei, den unbedingten Werth obiger Formel-
ausdrücke Beschränkendes zu bemerken. Von den genannten Säuren
sind die unterschweifige, die Trithionsäure, die Tetrathionsäure und die
Pentathionsäure weder als Anhydride noch als sogenannte Hydrate be-
kannt, sondern hypothetisch von der gegebenen Zusammensetzung in den
Salzen angenommen. Von der schwefligen Säure kennt man genauer
das Anhydrid und die Salze, das freie Hydrat: die eigentliche Säure aber
nicht; von der Unterschweifelsäure das Hydrat und die Salze, aber nicht
das Anhydrid und nur von der Schwefelsäure Anhydrid und Hydrat: oder
eigentliche Säure.

Es sprechen fernerhin gewichtige Gründe dafür, die Formeln der
beiden Säuren, in welchen nach den oben gegebenen Formeln nur 1 Aeq.
Schwefel enthalten wäre, zu verdoppeln, da nur so die Verhältnisse bei
der Bildung ihrer Salze eine naturgemässe und einfache Deutung finden
können. Es sind endlich einige dieser supponirten Oxyde noch so un-
vollkommen studirt und ihre Constitution erscheint noch so wenig auf-
geklärt, dass wir den obigen Zahlenverhältnissen keine andere Bedeutung
zuerkennen dürfen, wie die, die relativen Gewichte der Bestandtheile der
fraglichen Verbindungen auf den einfachsten Ausdruck zurückzuführen.
Die neuere Theorie erfordert nämlich die Verdopplung aller dieser
Formeln, da dadurch, ebenso wie bei der schwefligen und der Schwefel-
säure, ihr Verhalten zu Basen am besten und einfachsten erklärt wird.

Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Syn.: Schwefligsäureanhydrid.

S_2O_4	SO_2
Aequivalentgewichtsformel	Atomistische Molekularformel
Aequivalentgewicht = 64. Molekulargewicht = 64. Volumgewicht (specif. Gew. H = 1) 32. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 2,217 berechnet; 2,247 gefunden; der liquiden (Wasser = 1) 1,49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0, Sauerstoff 50,0.	

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).

Eigenschaften.

Das schwefligsaure Gas ist coërcibel. Schon bei $-10^{\circ}C$. 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 $-50^{\circ}C$. bis $-60^{\circ}C$. erzeugt und bei $-75^{\circ}C$. krystallinisch erstarrt. Das spezifische Gewicht der liquiden schwefligen Säure ist = 1,49.

Liquide schweflige Säure.

Von Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt und zwar vermag Wasser von $8^{\circ}C$. sein 58,6faches Volumen an diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser, die wässerige schweflige Säure, wahrscheinlich das Hydrat, d. h. die eigentliche schweflige Säure: $H_2S_2O_6$, enthaltend, 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 wässriger 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 Strohflechten, bei Seide und Wollenzeugen und zum sogenannten Schwefeln (Bleichen) des Hopfens angewandt.

Wässerige schweflige 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,

Hydrat der schwefligen Säure.

so bildet sich eine blätterig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, welche nach der Formel $S_2O_4 \cdot 30HO$ (?) zusammengesetzt zu sein scheint, doch schwanken die Angaben über seine Zusammensetzung. Bei $+4^\circ C.$ schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gas. Diese Verbindung scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem schwefligsaurem Gas und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Erhitzt man wässrige schweflige Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis auf $160^\circ C.$ bis $200^\circ C.$, so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel, letzterer wird dabei zum Theil als in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, amorpher, zum Theil als darin löslicher krystallisirbarer erhalten. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt sie unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure 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 Salpetersäure, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsauren Blei ($2PbO_2 + S_2O_4 = Pb_2S_2O_8$). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten Desoxydations- oder Reductionsmittel.

Schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze und zwar solche, die 1 Aeq., und solche, die 2 Aeq. Metalle enthalten; sie muss demnach 2 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome als sogenanntes Hydrat enthalten; zwar ist letzteres als solches nicht darstellbar, da es, sowie es frei wird, sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfällt, allein aus der Zusammensetzung ihrer Salze ergibt sich, dass die Formel der eigentlichen schwefligen Säure $H_2S_2O_6$ oder in atomistisch-molekularer Ausdrucksweise $H_2S_2O_3$ sein muss. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc., werden die schwefligsauren Salze unter Aufbrausen und Entwicklung von schwefligsaurem Gas zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren.

Vorkommen.

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 vulcanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein.

Darstellung.

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 ($4 \text{ Mn O}_2 + \text{S}_2 = 4 \text{ Mn O} + \text{S}_2 \text{ O}_4$), von Kupferoxyd mit Schwefel ($4 \text{ Cu O} + 4 \text{ S} = 2 \text{ Cu}_2 \text{ S} + \text{S}_2 \text{ O}_4$); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ($2 \text{ Cu} + 2 (\text{H}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8) = \text{Cu}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8 + 4 \text{ H O} + \text{S}_2 \text{ O}_4$), oder b. durch Kohle oder durch Schwefel.

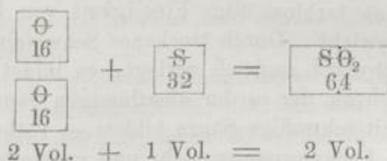
Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird; zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen, in Spuren mit übergerissen wird und von Wasser befreit, hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässerigen 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.

Volumetrische Zusammensetzung. 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.

Volumverhältnisse.

Das Volumgewicht des schwefligsauren Gases ist	32
Das des Sauerstoffs	16
bleibt als Rest 16	

Dies aber ist $\frac{1}{2}$ Volumen Schwefeldampf. Demnach enthält die schweflige Säure $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu einem Volumen verdichtet, oder es enthalten zwei Vol. schwefligsaures Gas 1 Volumen Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoffgas. Graphisch:



Es vereinigen sich demnach 2 Vol. = 32 Gewthln. Sauerstoff mit 1 Vol. = 32 Gewthln. Schwefeldampf zu 2 Vol. = 64 Gewthln. schwefligsaurem Gase; das Gewicht eines Volumens der Verbindung berechnet sich daher zu $\frac{64}{2} = 32$; der Versuch lieferte eine annähernde Zahl, die

von dem berechneten Werthe deshalb etwas mehr als gewöhnlich abweicht, weil das schweflige Gas, als ein sehr leicht verdichtbares, dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau folgt, d. h. weil sein Volumen nicht mehr ganz genau proportional dem Drucke ist, unter welchem es steht. Aus dieser Betrachtung ersieht man auch, dass 1 Volumen Schwefeldampf genau noch einmal so schwer ist als 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Volumgewichte stehen in dem Verhältnisse der Aequivalente.

Schwefelsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie Schwefelsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 80. Molekulargewicht = 80. Specif. Gewicht: 1,9546
(Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.

Eigen-
schaften.

Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine weisse, schnee- oder amianth-ähnliche, 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 Schwefelsäure. 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 Lichtentwicklung und Explosion statt. Mit Chlornatrium der Destillation unterworfen, giebt das Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung von der Formel S_2O_5Cl , die Monochlorschwefelsäure, eine farblose ölige Flüssigkeit von $145^{\circ}C$. 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.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner, indem man trockenes schwefligsau-

res und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natriums.

Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat. (Monothionsäure.)

$H_2S_2O_8$ oder $2HO, S_2O_6$
Aequivalentgewichtsformel.

H_2SO_4
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 98. Molekulargewicht = 98. Specif. Gewicht bei 0°: 1,854 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6, Sauerstoff 65,3, Wasserstoff 2,1, oder Schwefelsäure 81,63, Wasser 18,37.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige Flüssigkeit ohne Geruch und an der Luft keinen Rauch ausstossend. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser 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. Die Schwefelsäure ist destillirbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr 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 Procent Schwefelsäure 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 keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal fest gewordene schmilzt dann erst bei + 10,5° C. Einmal geschmolzen bleibt sie auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10,5° C. steigt.

Eine der hervorragenden Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässriger wird und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre 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 orga-

Eigen-
schaften.

Die Schwe-
felsäure
wirkt zer-
störend auf
organische
Stoffe.

Bedeutende
wasserent-
ziehende
Kraft der-
selben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie vermischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Contraction des Volumens des Gemisches.

Verdünnte Schwefelsäure.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

nischer 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 und dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser vermischt sich die Schwefelsäure 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 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 Schwefelsäure und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $\frac{29}{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass die Schwefelsäure sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Thle. Säure mit 18,4 Thln. Wasser vermischt, eine Säure entsteht, die ein specifisches Gewicht von 1,78 zeigt und bei $+4^{\circ}\text{C}$. krystallisirt. Diese Säure betrachtete man daher im Lichte der früheren, der Hydrattheorie, als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure. Ausserdem nahm man noch weitere Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an. Es scheint in ihnen aber das Wasser die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukommt 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 Proc. Schwefelsäure erreicht hat,

dann geht bei der constant bleibenden Temperatur von 338°C . die Säure von der angegebenen Stärke über. Dieses Verhalten entspricht der Voraussetzung, dass das eigentliche Hydratwasser der Schwefelsäure, oder besser die 2 Aeq. H und O, welche die Theorie darin als Hydratwasser annimmt, in einer anderen Weise gebunden sind, wie jenes Wasser, welches sich so leicht von den Säuren trennen lässt, ja es macht sogar eine andere Gruppierung der Elemente des Wassers, wie sie ja die neuere Theorie voraussetzt, sehr plausibel.

Durch Vermischung der Schwefelsäure 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 Schwefelsäure 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.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Aeq. Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Aequivalente Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Bei der Salpetersäure, welche nur 1 Aeq. Wasserstoff enthält, ist die Sättigungscapacität durch die Aufnahme eines Aequivalentes Metall erschöpft; bei der Schwefelsäure dagegen bedarf es zur völligen Sättigung der Säure zweier Aequivalente Metall und es sind zwei Reihen von Salzen möglich, solche, in welchen nur 1 Aeq. des Wasserstoffs der Säure durch 1 Aeq. eines Metalls ersetzt ist und solche, welche 2 Aeq. Metall enthalten, wo also sämmtlicher Wasserstoff der Säure vertreten erscheint. Wir nennen solche Säuren, welche, wie z. B. die Salpetersäure, nur ein Aequivalent durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, einbasische, solche dagegen, welche mehr wie ein Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische Säuren. In diesem Sinne ist die Salpetersäure eine einbasische, die Schwefelsäure (schweflige Säure u. s. w.) eine zweibasische Säure.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenannte englische Schwefelsäure und als Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist eine mehr oder weniger verunreinigte Schwefelsäure mit etwas Wasser. Durch hineingefallenen Staub und dergleichen ist sie gewöhnlich gelblich gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 specif. Gewicht, stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus und ist als ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Ein- und mehrbasische Säuren.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure.

Englische Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl.

Schwefelsäure zu betrachten. Wird die Säure unter 0° abgekühlt, so scheiden sich grosse Krystalle ab, welche die Elemente des Wassers und des Schwefelsäureanhydrids enthalten, deren Zusammensetzung übrigens zu wechseln scheint, jedenfalls aber mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind Schwefelsäureanhydrid und durch gelindes Erwärmen kann ihr dieses vollständig entzogen werden. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids.

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 im 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 vinaigre, in einer heissen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennesseees 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 der Schwefelsäure 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.

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.

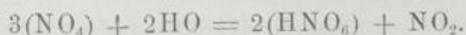
Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig und überdies durch Salpetersäure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt 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:

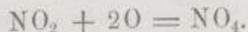
I. Salpetersäure, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:



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



III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt giebt Untersalpetersäure:



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, welches 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 wasserhaltig und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Blei, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

Bleikammerkrystalle.

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, oder mit Untersalpetersäure zu betrachten sind, doch haben die neueren Untersuchungen die Formel S_2O_6, NO_3, HO , wonach sie als eine Verbindung von Schwefelsäure- und Salpetrigsäureanhydrid, plus 1 Aeq. Wasser anzusehen wären, wahrscheinlich gemacht. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure 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.

Unterschweifelsäure.

Syn.: Dithionsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 162. Molekulargewicht = 162. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 44,44, Sauerstoff 55,56.

Die Unterschweifelsäure ist im sogenannten Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

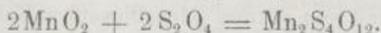
Eigenschaften.

Im Hydratzustande stellt die Unterschweifelsäure 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 Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure betrachten könnte: $H_2S_4O_{12} = S_2O_4 + H_2S_2O_8$.

Auch ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

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



Das unterschwefelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschwefelsaures Baryum, wobei Manganoxydul sich abscheidet; das unterschwefelsaure Baryum zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum und freie Unterschwefelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird.

Unterschweflige Säure.

Syn.: Dithionige Säure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

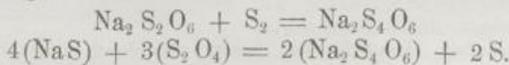
Aequivalent- und Molekulargewicht als Hydrat = 114.

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: $H_2S_4O_6 = 2HO + S_2O_4 + S_2$. 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 Natriums, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefelpulver kocht.

Unterschwefligsaures Natrium bildet sich ferner, wenn man schwefligsaures Gas in eine Auflösung von Schwefelnatrium einleitet, wobei sich Schwefel abscheidet. Beide Bildungsweisen werden durch nachstehende Formelgleichungen erläutert:



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

Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

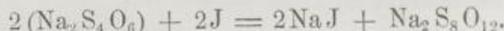
Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Trithion-
säure.

Trithionsaures Kalium: $K_2S_6O_{12}$ oder $K_2S_3O_6$, bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsauren Kalium mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium. Aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, zerfällt sie sofort in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; ist sonach im freien Zustande nicht bekannt.

Tetrathion-
säure.

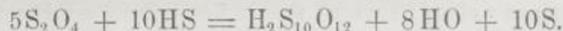
Tetrathionsaures Natrium: $Na_2S_8O_{12}$ oder: $Na_2S_4O_6$, wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium Jod bis zur Sättigung auflöst:



Aus ihren Salzen durch Schwefelsäure abgeschieden, bleibt die Säure in verdünntem Zustande, wie es scheint, unzersetzt, zersetzt sich aber beim Concentriren der Lösung.

Pentathion-
säure.

Pentathionsäure: $H_2S_{10}O_{12}$ oder: $H_2S_5O_6$, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:



Auch diese Säure zersetzt sich beim Concentriren.

Die Nomenclatur der Säuren des Schwefels, welche sich der griechischen Zahlwörter und gleichzeitig des Wortes thion (von *θειον*, Schwefel) bedient, passen für die von uns gebrauchten Gewichts- oder Aequivalentformeln nicht, denn nach diesen enthält die schweflige und die Schwefelsäure nicht 1, sondern 2 Aeq., die Tetrathionsäure nicht 4, sondern 8 Aeq. Schwefel u. s. w. Die Nomenclatur passt aber wieder, wenn man die Formeln in atomistisch-molekularer Weise (später näher erläutert) schreibt, denn nach dieser Zeichensprache ist $S_2 = S = 32$, $O_2 = O = 16$, die Formel der schwefligen Säure daher SO_2 , die der Schwefelsäure H_2SO_4 , die der Pentathionsäure $H_2S_5O_6$ u. s. w.

Chemische Technik und Experimente.

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

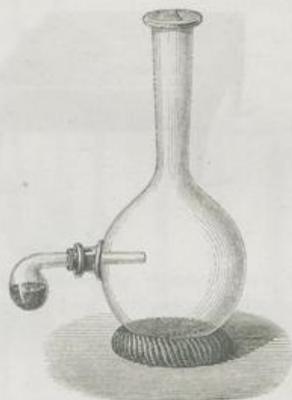
Experi-
mente mit
Schwefel.

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. Darstellung der Schwefelblumen im Kleinen. Hierzu eignet sich der in Fig. 65 abgebildete Apparat.

Der grosse seitlich tubulirte Ballon vertritt die Schwefelkammer. Die möglichst klein zu wählende, zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte mit kurzem Halse, ist mittelst eines durchbohrten Korkes in der Tubulatur des Ballons

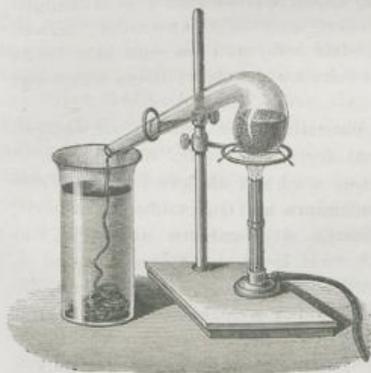
Fig. 65.



so befestigt, dass das Halsende in selben hineinragt. Wird der Schwefel bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. 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. 4. Krystallisation des Schwefels aus

Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung auf einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Diese geschieht in äusserst eleganter Weise mittelst

Fig. 66.



eines von Hiller angegebenen Apparates, Fig. 66. Die Retorte ist zur Hälfte mit Schwefel gefüllt und wird bis zum Kochen desselben erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, aus dem Retortenschnabel in dünnem Strahle ausfliessend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäss gelangt. Unter dem Wasser bildet er sehr schöne kugelig-traubige, durchsichtige gelbe plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. 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.

Zur Darstellung der schwefligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 67 (a. f. S.) abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdreispähne oder Quecksilber und so viel

Darstellung des schwefligen Säuren Gases.

concentrirte Schwefelsäure, dass der Kolben zu etwa $\frac{1}{3}$ 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. 67.

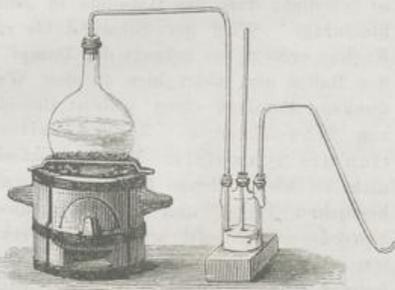


Fig. 68.



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 Kupferdrehspähe, sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Quecksilberwannen.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannan sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 68 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Glaseylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 69.

Im Allgemeinen giebt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern und doch hinreichend tief sind.

Fig. 69.



Darstellung der liquiden schwefligen Säure.

Die Glaseylinder, 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.

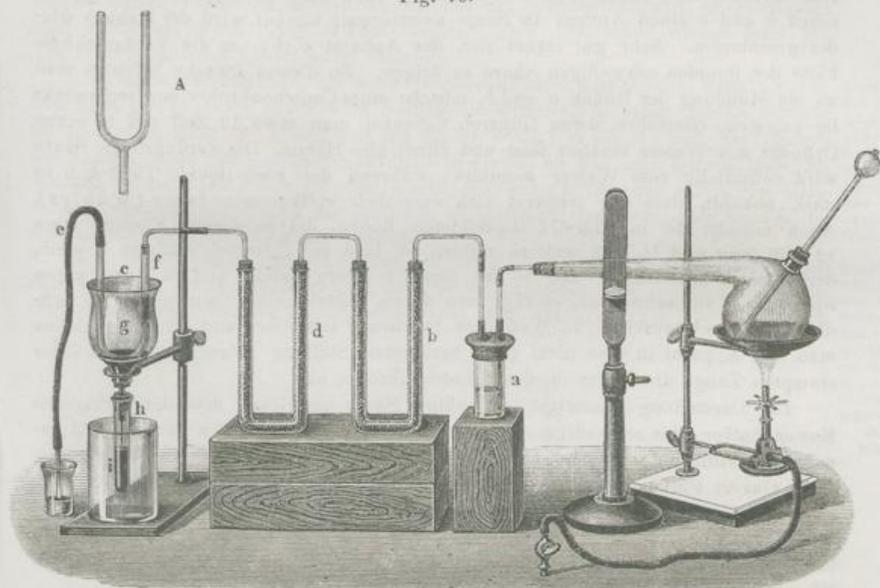
Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 70.

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 Kalium, 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, unten 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 schweflige 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 schweflige Säure, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Wasser, oder in einen, schädliche Gase abführenden Zugeanal.

Fig. 70.



Will man die liquide schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 71 versinnlicht. Der obere Theil A dieser Röhre dient als Trichter.

Aufbewahrung der liquiden schwefligen Säure.

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.

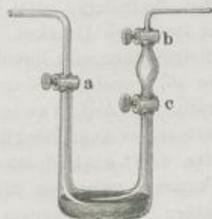
Wenn die Röhre zu $\frac{2}{3}$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei a ab, während der Theil B fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Ein sehr bequemer Apparat zur Condensation der schwefligen Säure und zum Experimentiren damit ist der in Fig. 72 abgebildete. Der Apparat ist inclusive der Hähne ganz aus Glas gefertigt (von Geissler). Hat sich in der in einer Kältemischung stehenden und den Theil h in der Fig. 70 vertretenden Vorrichtung

Fig. 71.



Fig. 72.



eine genügende Menge schwefligsaures Gas condensirt, so werden die Hähne sämtlich geschlossen und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit der liquiden schwefligen Säure experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* einen Antheil der Säure ausströmen; hierauf wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Sehr gut eignet sich der Apparat auch, um die Verdunstungskälte der liquiden schwefligen Säure zu zeigen. Zu diesem Zwecke befestigt man an die Mündung der Hähne *a* und *b*, mittelst eines Cautchoukrohrs eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren längeren Schenkel man etwa 12 Zoll tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen lässt und öffnet alle Hähne. Die verdunstende Säure wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch liquide Theil sich so stark abkühlt, dass der Apparat sich äusserlich vollkommen beeist (Wöhler). Auch mittelst der in Fig. 71 abgebildeten Röhre, die zu diesem Versuch etwa 12 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ Zoll weit zu wählen ist, lässt sich, freilich nicht so bequem, der Versuch ausführen. Ist sie mit liquider Säure gefüllt und zu einer langen Spitze bei *a* zugeschmolzen, so fügt man daran, mittelst einer Cautchoukröhre luftdicht eine rechtwinklige, in Wasser zu tauchende Glasröhre und bricht, nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Cautchoukrohre ab.

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 Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternde wichtigere Experimente sind etwa noch folgende:

Experi-
mente 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 Gestelle 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. 73. 3. Die liquide

Fig. 73.



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 zugleich in lebhaftes Sieden geräth. 4. 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 Glaszylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet. Wenn dieser

schon
oxyd
Man
leitet
Blei
und
Theil
I
dass
tig u
des ü
Retor
stüpe
misch
R
säure
trocke

Me
c ein
schwe
die St
die Gl
geben
ist dal
flasche
Will n
ein. I
oxyd e
schen
A
einzel
und zw
A, die
bis nah
tungs
Ballon
v. G

schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuper-
oxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen:
Man fällt eine Lösung von essigsäurem Blei mit kohlenstoffsaurem Natrium und
leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlenstoff-
saure Blei in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen
und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man $3\frac{1}{2}$
Theile krystallisirtes kohlenstoffsaures Natrium.

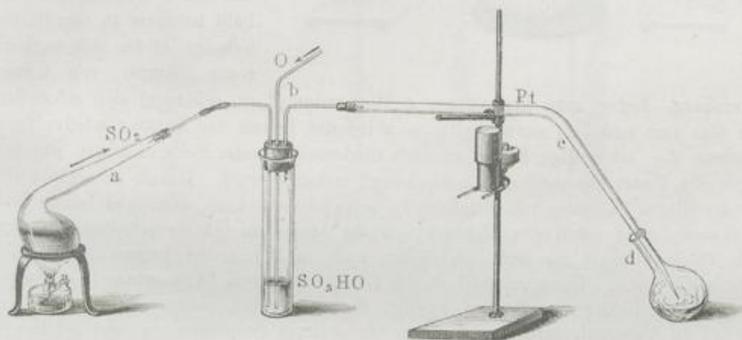
Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin,
dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsich-
tig und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt erwärmt, und die Dämpfe
des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem, an den sehr kurzen Hals der
Retorte, mittelst eines durchbohrten Korkes gut angepassten und mit einem Glas-
stößel luftdicht verschliessbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kälte-
mischung umgebenen Glasgefäss verdichtet.

Ein anderer sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefel-
säureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von
trockenem schwefligsaurem und Sauerstoffgas. Fig. 74.

Darstellung
des Schwefel-
säure-
anhydrids
durch vor-
sichtige
Destillation
von Nord-
häuser Vi-
triolöl.

durch Ein-
wirkung
von Platin-
schwamm
auf ein Ge-
menge von
schweflig-
saurem und
Sauerstoff-
gas.

Fig. 74.



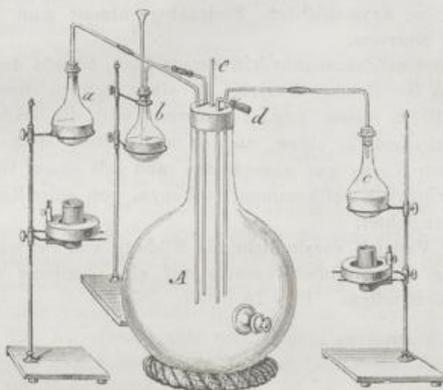
Man leitet durch die, mit Platinschwamm zum Theil gefüllte, starke Glasröhre
c ein Gemenge von, in einer Waschflasche durch Schwefelsäure getrocknetem
schwefligsaurem Gas aus *a* und von Sauerstoffgas aus dem Gasometer *b*, während
die Stelle der Röhre, wo der Platinschwamm liegt, zum Glühen erhitzt wird. An
die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angefügt, welche von einer Kältemischung um-
geben ist und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Es
ist dahin zu sehen, dass die Gase nicht in zu schnellem Strome durch die Was-
chflasche streichen, da sie sonst nicht Zeit haben, ihre Feuchtigkeit völlig abzugeben.
Will man ganz sicher gehen, so schaltet man noch eine zweite Schwefelsäureflasche
ein. Der Platinschwamm kann auch durch Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chrom-
oxyd ersetzt werden. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der katalyti-
schen Wirkungen.

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. 75 (a. f. S.) 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 Gaslei-
tungsröhren eingesenkt, die die Materialien zur Schwefelsäureerzeugung in den
Ballon führen. Aus dem Kolben *a* entwickelt man mittelst Kupferblech und

Darstellung
der engli-
schen
Schwefel-
säure im
Kleinen.

Schwefelsäure schwefligsaures Gas, aus dem Kolben *b* aus Kupferdrehspähen und Salpetersäure Stickoxydgas, aus dem Kolben *c*, in welchem sich Wasser befindet, welches zum Kochen erhitzt wird, Wasserdampf. Die vierte mit einem Cautehouk-

Fig. 75.



rohre versehene Röhre *d* 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.

Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so entwickelt man durch Erhitzen des Kolbens *a* zuerst Schwefligsäuregas und hierauf aus *b* Stickoxydgas; sobald letzteres in den Ballon gelangt, bilden sich sogleich rothe Dämpfe von Unter-

salpetersäure. 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 Stickstoffoxyd 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 dies 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.

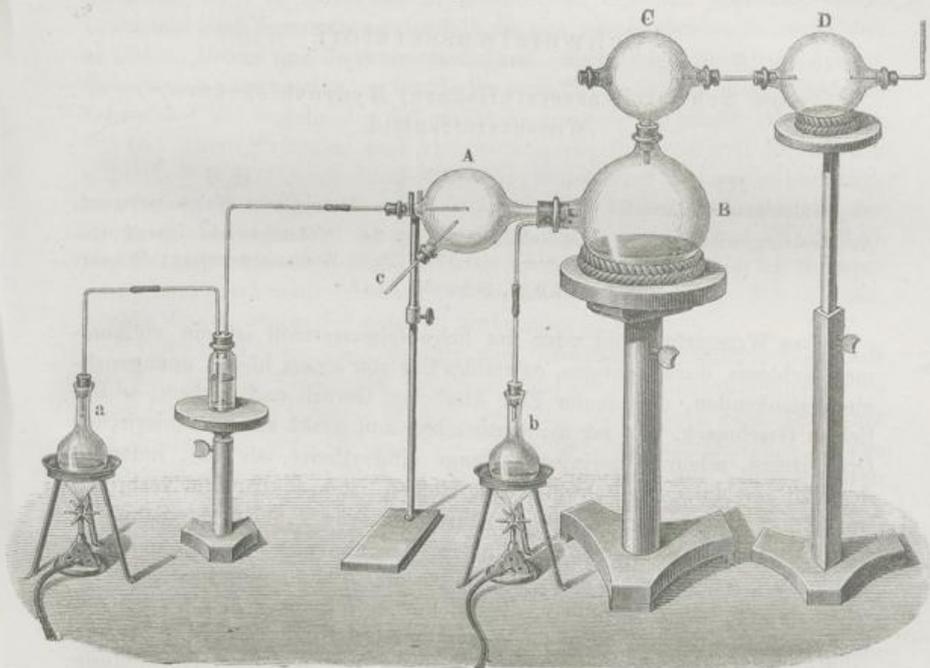
Zur Erläuterung des ganzen, theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den obigen Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt und daher zur Bildung der Krystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf zuzuleiten. Haben sich die Krystalle 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. 71 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. 76.

Fig. 76.



In den Ballon *A* leitet man aus *a* entwickelte schweflige Säure und durch *c* mittelst eines Blasebalgs von Zeit zu Zeit Luft. Der Ballon *B* enthält etwas rauchende Salpetersäure und während des Versuchs wird in *b* entwickelter Wasserdampf in selben geleitet; er repräsentirt die eine, *C* und *D* die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab und misst dann das Volumen des Gemisches.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure,
Wasserstoffsulfid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 17. Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1) 17; (atmosph. Luft = 1) 1,177. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12.

Eigen-
schaften.

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 schwefeliger 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 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.

Schwefel-
wasserstoff-
wasser.

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 Schwefelwasserstoff-

wasser, 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.

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. Auch durch schweflige Säure wird es zersetzt und zwar in sehr merkwürdiger Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht: $(S_2 O_4 + 4 HS = 4 HO + 6 S)$. Dadurch wird die schweflige Säure zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für, durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

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 $50^\circ C.$, so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges Metall, so ist: $M + HS = MS + H$. 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 Metalloxyde, 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: $MO + HS = MS + HO$.

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 Antimon dadurch orangeroth, Blei schwarz, Zink weiss, arsenige Säure gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen

Zersetzungen des
selben.

Verhalten
des Schwefelwasserstoffs zu
Metallen
und Metall-
oxyden

Praktische
Anwendung
davon.

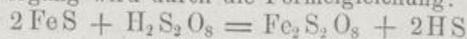
Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papierees sogleich geschwärzt oder gebräunt.

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 Harrogate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulnis übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist und nach Versuchen $\frac{1}{100}$ 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 benutzt, der in groben Stücken in mit Essig getränkte Tücher eingewickelt wird, welche man den Kranken vor Mund und Nase hält.

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. 168). Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:



ausgedrückt; als Product der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas und dann nach der Formelgleichung:



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. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

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

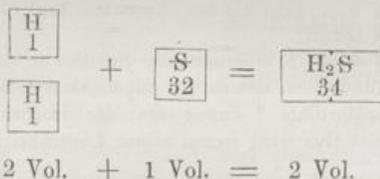
Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. seinem Volumgewicht,

1 Vol. HS	17
1 „ H ab	1
so bleibt	16

1 Vol. Schwefeldampf wägt aber 32. 1 Vol. HS besteht demnach aus:

1/2 Vol. Schwefeldampf	16
1 „ Wasserstoff	1
1 „ Schwefelwasserstoff	17

oder es entstehen 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf; es findet daher bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeldampf und Wasserstoffgas dieselbe Condensation von 1/3 statt, wie bei der Bildung des Wassers, wie nachstehende graphische volumetrische und gewichtliche Darstellung versinnlicht:



Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure,
Wasserstoffsupersulfid.

HS₂ H₂S₂
 Aequivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Beide Formeln sind 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. Eigenschaften.

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 Wasserstoffsperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsperoxyd, 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 Wasserstoffsperoxyd machen es aber wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsperoxyds analog, oder dass es Wasserstoffsperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

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.

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.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
des Schwefelwasserstoffgases

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in dem beistehenden Apparate, Fig. 77, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf.

aus Schwefeleisen;

Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen und reine, namentlich salpetersäure-freie concentrirte Schwefelsäure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwicklung findet ohne Erwärmung statt und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen.

Fig. 77.

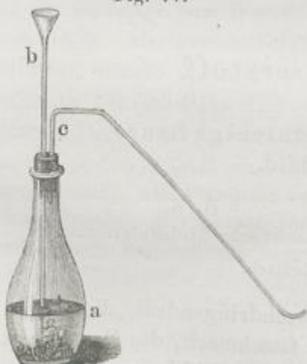
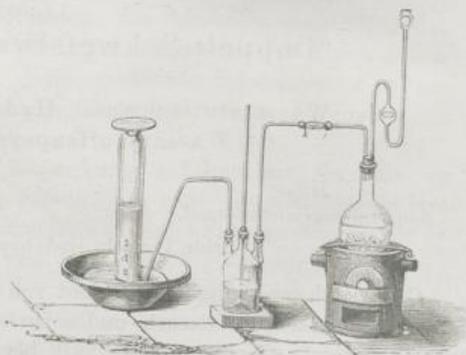


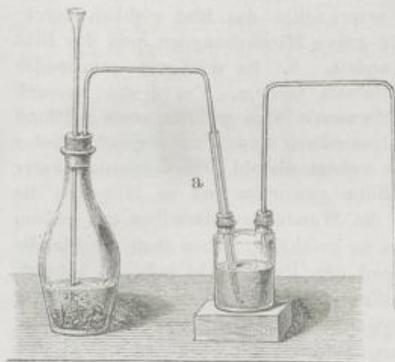
Fig. 78.



Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon und Salzsäure benutzt man den Apparat Fig. 78. Das feingepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwicklung sogleich beginnt. Man erwärmt mit ein paar Kohlen, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mitübergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

aus Schwefelantimon.

Fig. 79.



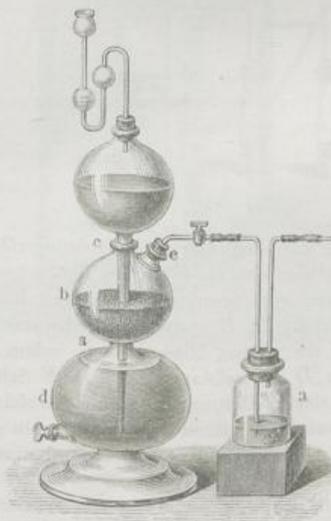
Das Schwefelwasserstoffwasser, die *Aqua hydrothionica*, wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirten Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 79, der keiner Erörterung bedarf.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

In den Laboratorien wendet man zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs häufig Apparate an, die eine länger andauernde Entwicklung desselben gestatten. Fig. 80 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

Fig. 80.



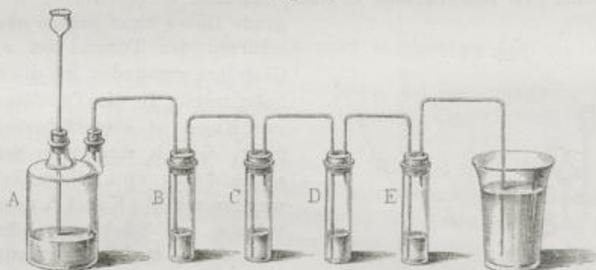
Kugel während der Tubulus bei *e* mit einer Glasröhre verbunden ist, die einen Glashahn trägt. In die Tubulatur der obersten Kugel ist eine Sicherheitsröhre gepasst, die mit verdünnter Schwefelsäure abgeschlossen wird. Beim Gebrauch füllt man zuerst die Kugel *b* durch den Tubulus *e* mit Stücken von Schwefeleisen und gießt, nachdem *e* wieder geschlossen und der Glashahn zuge dreht 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 Öffnen 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.

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

Experi-
mente 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 hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut röthlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutzig grüne Missfärbung an und das Blut zeigt sich in einen missfarbigen Brei verwandelt. 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 derselben 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 Metall-oxiden lässt sich durch nachstehendes in Fig. 81 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* auf gewöhnliche Weise Schwefel-

Fig. 81.



wasserstoffgas 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 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. 82) aus *A* entwickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelhöhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelhöhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden,

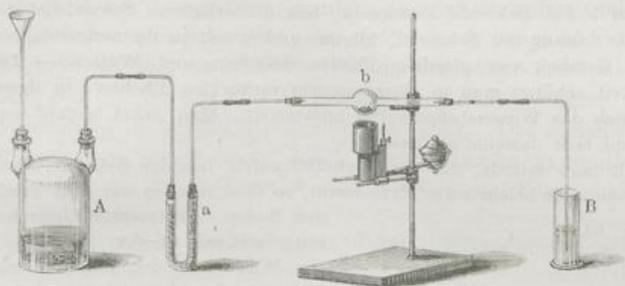
welch
Kugel

treten
Schwe
die Bl
E
stehen
Säure

Me
gewöhn
wassers
seitliche
durch o
tion un
gelbem

welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der Bleilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelhöhle nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das ein-

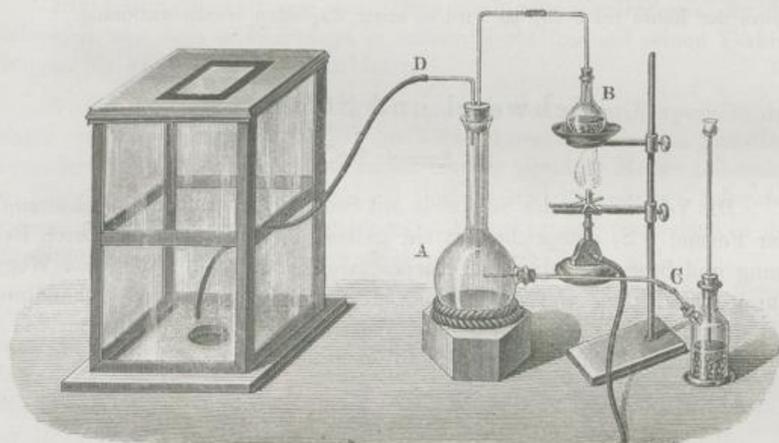
Fig. 82.



tretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelhöhle, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelhöhle ab und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Ein sehr instructives und für Anfänger überraschendes Experiment ist nachstehendes in Fig. 83 versinnlichtes, welches die Wechselersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erläutert.

Fig. 83.



Man leitet in den Ballon *A* gleichzeitig schwefligsaures Gas, welches man auf gewöhnliche Weise aus Kupfer und Schwefelsäure in *B* entwickelt und Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparat *C* in mässigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten lässt; das überschüssige Gas leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugscanal. Sehr bald beginnt die Reaction und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Darstellung
des Wasser-
stoffschwefels.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Theil Kalk und 1 Theil 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. kohlen-saures 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.

Darstellung
von liqui-
dem Schwefel-
wasserstoff aus
Wasserstoff-
schwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man es aus dem Trichter *ab* auf

Fig. 84.

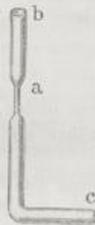
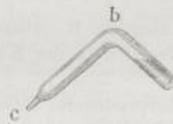


Fig. 85.



den Boden eines starken Glasrohres *bc* fließen, welches in der Fig. 84 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 zusammengedrückt und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Fig. 85) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffpersulfid 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_2 .

Schwefel
und Stick-
stoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Stickstoff, deren Zusammensetzung der Formel NS_2 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. Aequivalentgewicht = 39,5. Atomgewicht $\text{Se} = 79$. Molekulargewicht $\text{SeSe} = 159$. Specif. Gewicht (Wasser = 1) 4,28; Volumgewicht (specif. Gewicht, des Dampfes bei 1420°C . Wasserstoff = 1) berechnet: 79. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) gefunden 5,68, berechnet 5,47.

Eigen-
schaften.

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 ge-

ruchlos und geschmacklos, Nichtleiter der Electricität 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 Wärmeentwicklung in krystallinisch-körniges über. Das spezifische Gewicht des amorphen Selen ist = 4,28, das des körnig-krystallinischen 4,80, auch besitzt das krystallinische eine dunkelgraue Farbe und einen viel höheren Schmelzpunkt.

Allotropie
des Selen.

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

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 Selen in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure erklärt.

Vorkom-
men.

Das Selen wird durch sehr umständliche Processe aus dem Selen-schlamm gewisser Schwefelsäurefabriken, einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatz 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. 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.

Geschicht-
liches.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Selen und
Sauerstoff.

Von dem Standpunkte der älteren Theorie nimmt man zwei Oxyde des Selens an, beide saure Oxyde, nämlich:

	Se	O
SeO ₂ = Selenige Säure	39,5	16
SeO ₃ = Selensäure	39,5	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.

Die neuere Theorie dagegen kann gegen diese Formeln und ihre Bedeutung dieselben Bedenken geltend machen, welche gegen die älteren Formeln der Schwefelsauerstoffverbindungen zu erheben sind. Beide Formeln sind nach der neueren Theorie zu verdoppeln und geben dann die Zusammensetzung von Anhydriden und nicht von Säuren. Die Selensäure aber ist als Anhydrid gar nicht bekannt und es entsprechen daher den thatsächlichen Verhältnissen nachstehende Formelausdrücke:

	H	Se	O
Se ₂ O ₄ Selenigsäureanhydrid 79	. 32	
H ₂ Se ₂ O ₆ Selenige Säure	2 . 79	. 48	
H ₂ Se ₂ O ₈ Selensäure	2 . 79	. 64	

Selenige Säure.

Selenigsäureanhydrid.

Se ₂ O ₄	SeO ₂
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 111. Molekulargewicht = 111. Proc. Zusammensetzung: Selen 71,3, Sauerstoff 28,7. Specif. Gewicht nicht bestimmt.	

Eigen-
schaften.

Dieses Anhydrid 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. Aus der wässerigen Lösung wird durch Abdampfen die krystallisirte

Selenige Säure: H₂Se₂O₆ oder H₂SeO₃, das sogenannte Hydrat, gewonnen, von rein saurem Geschmack, deren Auflösungen durch mehrere reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige Säure, unter Fällung von rothem, pulverförmigem Selen zersetzt werden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Anhydrid der selenigen Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei es in Krystallen sublimirt,

das Hydrat durch Oxydation des Selen mittelst eines Gemenges von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Selen als selenige Säure auflöst und nach dem Verdampfen als weisse Masse zurückbleibt.

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

Selenensäure.

$H_2Se_2O_8$ oder $2HO, Se_2O_6$
Äquivalentgewichtsformel.

H_2SeO_4
Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 145. Molekulargewicht = 145. Specif. Gewicht 2,5 bis 2,6.
Proc. Zusammensetzung: Selen 62,3, Sauerstoff 37,7.

Die Selenensäure 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.

Eigen-
schaften.

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

Ihre Salze
sind iso-
morph
mit den
correspon-
direnden
schwefel-
sauren.

Darstellung. Man erhält die Selenensäure durch Zersetzung des selenensauren Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

Darstellung.



Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Selenensäurelösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt.

Das Anhydrid der Säure ist nicht bekannt.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Selen mit Wasserstoff bekannt.

Selen und
Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 40,5. Molekulargewicht = 81. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff 1) 40,5; spezifisches Gewicht (atmosph. Luft = 1) 2,795. Procentische Zusammensetzung: Selen 97,6, Wasserstoff 2,4.

Eigen-
schaften.

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.

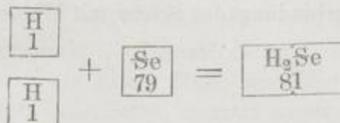
Darstellung.

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.

Volumetrische Zusammensetzung. So wie in den übrigen Beziehungen, ist auch in der Zusammensetzung dem Volumen nach, der Selenwasserstoff das Analogon des Schwefelwasserstoffs. Schmilzt man Zinn in einem gemessenen Volumen Selenwasserstoffgas, so wird ihm das Selen entzogen und es verändert sich das Volumen des Gases nicht; hieraus folgt nachstehende Betrachtung:

1 Volumen Selenwasserstoff wägt	40,5
davon ab 1 Volumen Wasserstoff	1
	39,5
	bleibt als Rest

dies ist aber $\frac{79}{2}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Volumen Selendampf, so dass demnach 1 Volumen Selenwasserstoff aus der Condensation von $\frac{1}{2}$ Vol. Selendampf und 1 Vol. Wasserstoff entsteht, oder, was dasselbe ist, 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Vol. Selendampf sich zu 2 Vol. Selenwasserstoff vereinigen; gewichtlich und räumlich ausgedrückt:



2 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

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.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung der selenigen Säure wird zweckmässig in dem beistehenden Apparate Fig. 86 vorgenommen. Man bringt ein Stück Selen in die gebogene Röhre *abc*, und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher sich etwas chloresaures Kalium 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.

Darstellung der selenigen Säure.

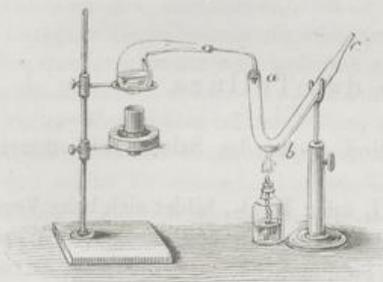


Fig. 86.

Die Darstellung der selenigen Säure wird zweckmässig in dem beistehenden Apparate Fig. 86 vorgenommen. Man bringt ein Stück Selen in die gebogene Röhre *abc*, und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher sich etwas chloresaures Kalium 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.

Tellur.

Symb. Te. Aequivalentgewicht = 64,5. Atomgewicht Te = 129.
Specif. Gewicht 6,183 (Wasser = 1).

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 als Wasser, Halbleiter der Elektrizität, 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

Vorkommen.

Metallen, wie Gold, Silber, Blei, Wismuth, in verschiedenen Mineralien. Das meiste Tellur wurde aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen, doch hat man es neuerlich auch in Nord- und Südamerika (Bolivia), bei Schemnitz in Ungarn und auf Silbergruben im Altai gefunden.

Darstellung.

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

Geschichtliches.

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

Verbindungen des Tellurs.

Die Verbindungen des Tellurs sind denen des Selen vollkommen analog.

Tellurigsäureanhydrid.

Tellurigsäureanhydrid, Te_2O_4 oder TeO_2 , bildet sich beim Verbrennen des Tellurs an der Luft als ein farbloses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, leicht schmelzbares Sublimat. Die tellurige Säure, $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_6$ oder H_2TeO_3 , ist eine weisse wollige Masse, deren wässrige Lösung sich schon bei 40° zersetzt, indem sich das Anhydrid ausscheidet. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wird durch schweflige Säure das Tellur als ein dunkelgraues Pulver niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefeltellur. Die tellurige Säure verbindet sich mit Basen zu den tellurigsäuren Salzen.

Tellurige Säure.

Tellursäure.

Die Tellursäure, $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ oder H_2TeO_4 , ist krystallisirbar, von metallischem Geschmack, schwach saurer Reaction und löslich in Wasser. Beim Erhitzen geht sie in das Anhydrid, Te_2O_6 oder TeO_3 , ein gelbes in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver über. Bildet mit Basen die tellursäuren Salze. Bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder indem man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali, Chlorgas einleitet.

Tellurwasserstoff.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur unter ähnlichen Bedingungen wie Schwefel und Selen zu dem Tellurwasserstoff, HTe , oder H_2Te 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: $(\text{KTe} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HTe})$.

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. Aequivalentgewicht = 35,5. Atomgewicht Cl = 35,5. Molekulargewicht Cl Cl = 71. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 35,5. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 2,458 berechnet, 2,41 gefunden. Tropfbarflüssig: 1,38 (Wasser = 1). Absol. Gewicht des Gases 1000 CC. = 1 Litre wiegen bei 0° und 0,76 Mm. Barometerstand 35,5 Krith = $35,5 \times 0,0896 = 3,1808$ Grm.

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 ceërcibles Gas; wird es nämlich bis zu -40° 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° C. nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Chlorgas ist viel schwerer, als die bis nun abgehandelten einfachen Gase, es ist nämlich 35,5 mal schwerer als Wasserstoffgas und nahezu $2\frac{1}{2}$ mal schwerer, als atmosphärische Luft. Aus diesem Grunde kann es auch in leeren Glasflaschen aufgefangen 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 $+8^{\circ}$ C. Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper, eine chemische Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenanntes Hydrat desselben: Chlorhydrat, welches nach der Formel $\text{Cl} + 10 \text{ aq.}$ 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.

Sowohl im gasförmigen Zustande, als auch in wässeriger Lösung, als Chlorwasser, übt das Chlor eine höchst merkwürdige Wirkung auf die meisten organischen Substanzen aus, indem es dieselben zersetzt. Das

Das Chlor wirkt bleichend und Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörend.

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.

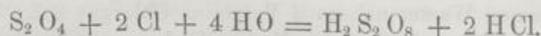
Zersetzung des Chlorwassers im Lichte.

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 ($\text{Cl} + \text{HO} = \text{HCl} + \text{O}$). Ueberall, wo Chlor im Lichte mit Wasser zusammentrifft, erfolgt diese Zerlegung und es wird dadurch das Chlor, indem es Sauerstoff aus dem Wasser freimacht, zu einem allerdings indirecten, aber sehr energischen Oxydationsmittel.

Chlor ist ein sehr energisches Oxydationsmittel.

Aus diesem Grunde lässt sich annehmen, dass die bleichende Wirkung des Chlors, unter Umständen auf einem combinirten Prozesse 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:



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.

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 sofort 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 selbst 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 und ähnliche Stoffe, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ebenso unächtes Blattgold, eine Legirung von Kupfer und Zink, ja man kann sogar gewisse Metalldrähte im Chlorgase 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 Sauerstoffentwicklung in Chlormetalle.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion,

mit gewissen Metallen unter Feuererscheinung.

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.

Nomenclatur der Chlorverbindungen.

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.

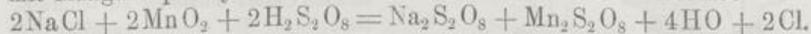
Darstellung.

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



2 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.

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



Die Umsetzung, welche stattfindet, besteht sonach darin, dass schwefelsaures Natrium und schwefelsaures Manganoxydul gebildet werden, welche im Rückstande bleiben, während das Chlor des Kochsalzes als

Gas in Freiheit gesetzt und der Wasserstoff der Schwefelsäure als Wasser abgeschieden 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 $+ 11^{\circ}\text{C.}$, unter möglichster Abhaltung des Lichtes.

Anwendungen des Chlors.

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 Desinfection, d. h. zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen 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 *κλωρος*, gelblichgrün, abgeleitet, her.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Chlorgases.

Zur Darstellung des Chlors aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure dient der in Fig. 87 abgebildete Apparat.

Man bringt den gepulverten Braunstein in den Kolben, giesst durch die Trichteröhre 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, 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 Gasentwicklung so sehr wie

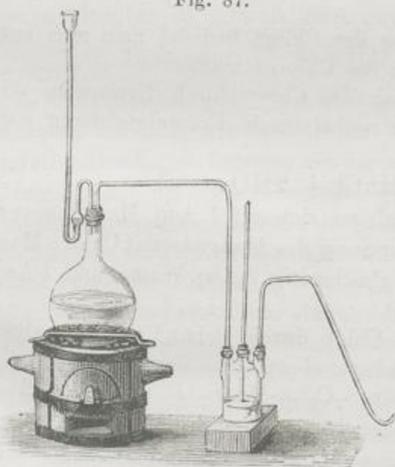
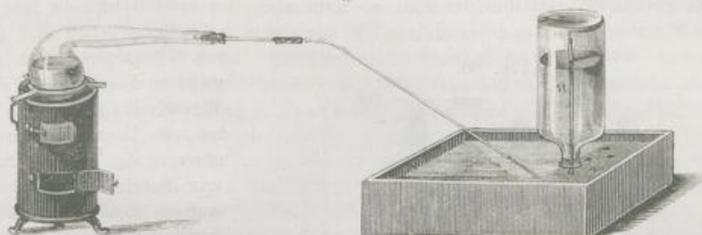


Fig. 87.

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. 88 abgebildete Stellung und wird an

Fig. 88.



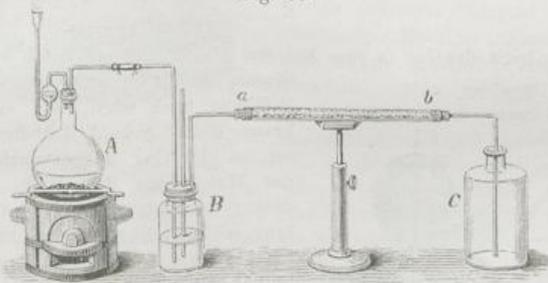
die Retorte erst befestigt, nachdem sie mit ihrem Schenkel *a* in die bereits auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehende und mit warmem Wasser gefüllte Flasche oder Glocke eingeführt ist. Auch kann man, um sich noch besser vor den Wirkungen des Chlorgases zu schützen, mehrfach zusammengelegte, mit 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 absorbiert als reines Wasser.

Zur Darstellung des Chlorgases aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dient ebenfalls der Apparat Fig. 87 oder 88. 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 schliessendem geöltem Korke und stellt die Flaschen verkehrt, in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Gläser, wie Fig. 7, Seite 82, zeigt.

Wenn man trockenes Chlorgas erhalten will, so wendet man den Apparat Fig. 89 an.

Das auf eine der beiden, soeben beschriebenen Weisen entwickelte und durch die Waschflasche *B* geleitete Chlorgas lässt man durch eine mit Chlorcalcium ge-

Fig. 89.

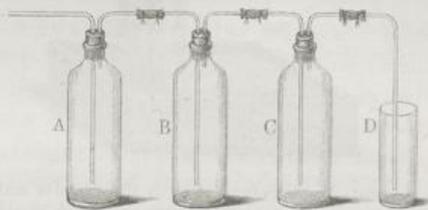


füllte Röhre *ab*, oder durch eine U-förmige Röhre streichen, welche mit Bimssteinstückchen angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind.

Das hier vollständig getrocknete Gas gelangt von hier, durch eine unter rechtem Winkel gebogene Leitungsröhre, bis nahezu auf den Boden einer vorher sorg-

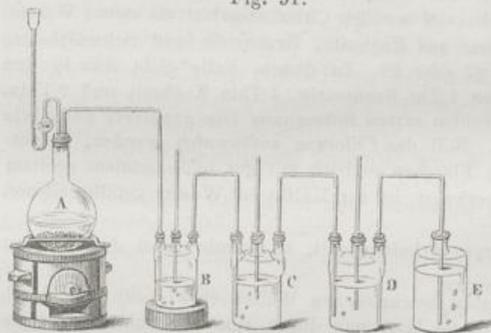
fältig ausgetrockneten leeren Flasche *C*. In Folge seiner Schwere sammelt sich das Gas in dem unteren Theile der Flasche an und verdrängt allmählich die atmosphärische Luft aus demselben. Aus der Farbe des Inhaltes der Flaschen, welche natürlich von weissem Glase sein müssen, erkennt man, ob die Flasche 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. 90 ohne weitere Beschreibung verständlich wird. Um durch das überschüssig entweichende Chlorgas nicht befähigt zu sein und dasselbe

Fig. 90.



auch nicht nutzlos zu verlieren, leitet man dasselbe in das Gefäß *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlen-sauren Kalium und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkom-

Fig. 91.



Oder man leitet das Gas in eine Retorte, Fig. 92, die mit frisch ausgekochtem

Fig. 92.



Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranz steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Halse auszufließen droht, unterbricht man die Gasentwicklung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Das krystallisirte Chlorhydrat erhält man, indem man eine der Flaschen des Apparates, Fig. 91, mit Eis umgibt. Nimmt man bei starker Winterkälte die

in das Gefäß *D*, welches ein inniges Gemenge von trockenem kohlen-sauren Kalium und frisch gelöschtem ebenfalls trockenem kaustischen Kalk enthält, von welchem das Gas vollkom-

Zur Bereitung des Chlorwassers kann man das auf gewöhnliche Weise entwickelte Chlorgas, durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leiten, Fig. 91, die zu $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser von wenigstens $+ 11^{\circ}$ C. angefüllt sind. Ein solcher Apparat führt den Namen Woulf'scher Apparat.

gebil
stall
pres
gebo

ober
hier
siede

ange

füllt
Kerz
gebr
pulv
verb
dazu
die

(dü
oder
Vorr
ches
sein
der
bren
der
stoff
ein,
gebr

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 erkaltetem Fliesspapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *abc*, Fig. 93, 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° 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*.

Fig. 93.



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. Eine dazu sehr geeignete Vorrichtung, die namentlich der Unannehmlichkeit enthebt, die dabei auftretenden schädlichen Dämpfe einzuathmen, versinnlicht Fig. 94.

Fig. 94.



Die mit Chlorgas gefüllte Flasche ist durch eine weite Caoutchukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dass das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt in Folge des Erglühens der Antimontheilchen und bei ihrer Verbrennung, ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Flüssigkeit: das gebildete Chlorür. 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 zusammengewickelt 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. 89 oder 90 versinnlichte Weise aufgesammelt sein muss. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der sodann mit starkem Glanze und nach Umständen unter Funkenprühen verbrennt. Das unächte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem Sauerstoffexperimente: 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

Darstellung
des liqui-
den Chlors
aus Chlor-
hydrat.

Experi-
mente mit
Chlorgas.

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. Der Versuch gelingt übrigens nur dann, wenn es vollkommen klarer Himmel ist und die Sonne hoch steht. Fehlen diese Bedingungen, so kann man folgende Experimente anstellen: 8. Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen gemischt, vereinigen sich mittelst unächten Blattgoldes unter Explosion. Dieses sehr schöne Experiment führt man in nachstehender Weise aus: Man füllt einen lackirten Eisenblechcylinder von 10 bis 11 Cubikzoll 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. 9. Lässt man die beiden, in zwei gleich grossen Glascyllindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dass man die Gefässe, mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern wegzieht, Fig. 95, so wird die

Fig. 95.

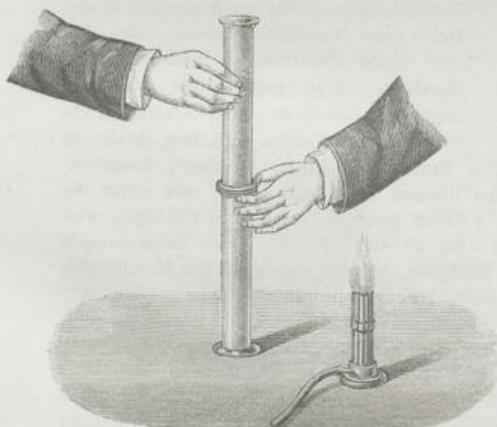
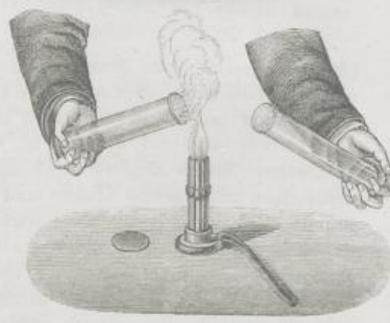


Fig. 96



Ver-
wen-
misc-
thür-
dich-
die

von
Eler-
Chlo-
es k-
stoff-
hält

A
Aequ-
Gew-
rech-
der
welc-

Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor zu Salzsäure augenblicklich bewerkstelligt, wenn man, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme nähert. Mit einem eigenthümlichen Geräusch schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Fig. 96 (A. W. Hofmann).

Dass Wasserstoffgas in Chlor und Chlorgas in Wasserstoff brennt, d. h. dass die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in

Fig. 97.

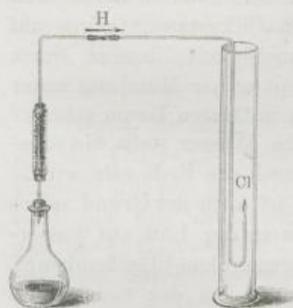


Fig. 98.



Fig. 97 und Fig. 98 versinnlichten Versuche.

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.

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.

Verbindungen des Chlors.

Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure.

Syn. Salzsäure.

HCl

Aequivalentgewichtsformel.

Aequivalentgewicht = 36,5. Molekulargewicht = 36,5. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 18,25. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 1,264 berechnet, 1,274 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 97,25, Wasserstoff 2,75.

HCl

Atomistische Molekularformel.

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 ein-

wirkt und selbst auf der Haut Jucken und Entzündung verursacht. Es röthet Lackmus energisch, ist nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen der Körper nicht.

Liquider
Chlorwas-
serstoff.

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.

Das Chlorwasserstoffgas ist durch seine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Ein Volumen Wasser löst nämlich bei 0° und 760^{mm} B. St. nicht weniger als 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.

Wässrige
Chlorwas-
serstoff-
säure oder
Salzsäure.

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

Das Chlor-
wasserstoff-
gas wird
durch ge-
wisse Me-
talloxyde
und Metalle
unter Bil-
dung von
Chlormetall
zersetzt.

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. Es verhält sich demnach wie eine wahre Säure. Der Vorgang ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen:



Eigenschaf-
ten der
wässrigen
Salzsäure.

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 spezifisches 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 spezifisches Gewicht von 1,10 zeigt und nun bei Normalluftdruck noch 20,2 Proc. Chlorwasserstoffgas enthält. Die Zusammensetzung der Säure ist aber für jeden anderen Druck eine andere. Eine Säure von 1,10 specif. Gewicht 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 erfolgt durch die Vertretung ihres Wasserstoffs durch Metalle oder metallähnliche Körper, wobei ersterer entweder als solcher entweicht, oder, bei der Neutralisation durch Metalloxyde, als Wasser abgeschieden wird; der Vorgang ist daher mit demjenigen, der bei der Bildung der Salze der uns bereits bekannten Säuren stattfindet, vollkommen übereinstimmend, mit dem einzigen Unterschiede, dass in der Salzsäure der Wasserstoff mit einem sogenannten Elemente verbunden ist, während er in der Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. mit, als zusammengesetzt erkannten Körpern vereinigt erscheint.

Gegen Metalloxyde verhält sich die wässrige Salzsäure gerade so wie das Chlorwasserstoffgas; es wird 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 ($M + HCl = MCl + H$). Die Metalle sind daher in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich, wenn das gebildete Chlormetall löslich ist.

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 Theil die gelbe Farbe der käuflichen sogenannten rohen Salzsäure her. Letztere enthält übrigens zuweilen auch Eisen und Selen, welches 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. 197) umständlich erörtert ist.

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

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 Gasentwicklung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, kann aber durch gelindes Erwärmen befördert werden. Das Gas muss,

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

Die Salzsäure ist ein Lösungsmittel für Metalle und andere Stoffe.

Verunreinigungen der käuflichen.

Vorkommen.

Die Salzsäure ist ein Bestandtheil des Magensaftes.

Darstellung und Bildungsweise.

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:



Der Vorgang besteht demnach einfach in einem Platzwechsel zwischen den zwei Aequivalenten Natrium des Chlornatriums und den zwei Aequivalenten Wasserstoff der Schwefelsäure, in Folge dessen auf der einen Seite Chlorwasserstoff, auf der anderen schwefelsaures Natrium gebildet wird.

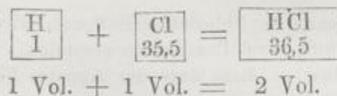
Volumen-
verhältnisse.

Volumetrische Zusammensetzung. 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 gewesen 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: 18,25

aus:	$\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas	17,75
	" $\frac{1}{2}$ " Wasserstoffgas ..	0,50
	1 Vol. Chlorwasserstoff .	18,25.

Es vereinigen sich demnach zu Salzsäure je 1 Vol. Chlorgas und je 1 Vol. Wasserstoffgas; da aber 1 Vol. Chlor 35,5 und 1 Vol. Wasserstoff 1 wägt, so fallen hier Aequivalent und specif. Gewicht völlig zusammen und es drückt nun die Formel HCl nicht nur die gewichtliche Zusammensetzung, sondern auch die räumliche aus. 1 Vol. H = 1 und 1 Vol. Cl = 35,5 vereinigen sich zu 2 Vol. = 36,5 Gew.-Thlen. Chlorwasserstoffgas, das Gewicht eines Volumens, d. h. das spezifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases muss daher $\frac{36,5}{2} = 18,25$ sein, wie es der Versuch auch mit annähernder Genauigkeit ergiebt. Die volumetrische und gewichtliche

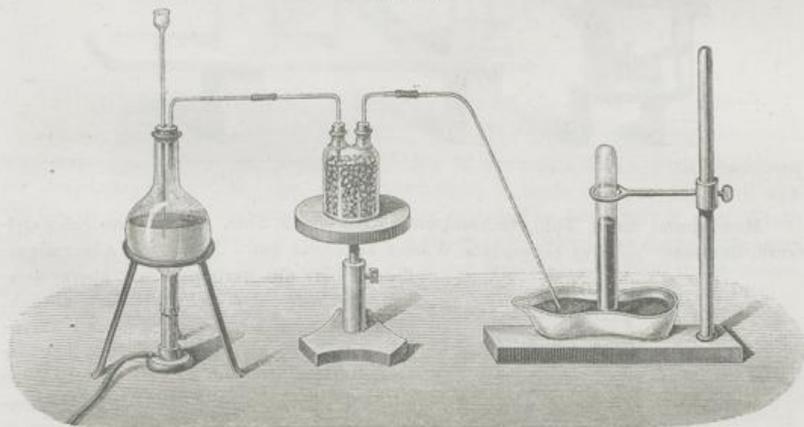
Zusammensetzung der Salzsäure gestaltet sich demnach graphisch sehr einfach:



Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases im Kleinen benutzt man sehr zweckmässig die starke, ranchende, wässrige Salzsäure des Handels, welche beim Kochen Chlorwasserstoffgas entwickelt. Es dient dazu der in Fig. 99 abgebildete Apparat. Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

Fig. 99.



In dem mit einer Trichterröhre (durch welche die Säure eingegossen wird) versehenen Kolben befindet sich die starke Salzsäure; das sich beim Kochen daraus entwickelnde Chlorwasserstoffgas gelangt in eine Flasche, welche mit von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist, giebt hier seine sämmtliche Feuchtigkeit ab und gelangt von hier aus völlig trocken in die pneumatische Wanne, wo es über Quecksilber aufgefangen wird.

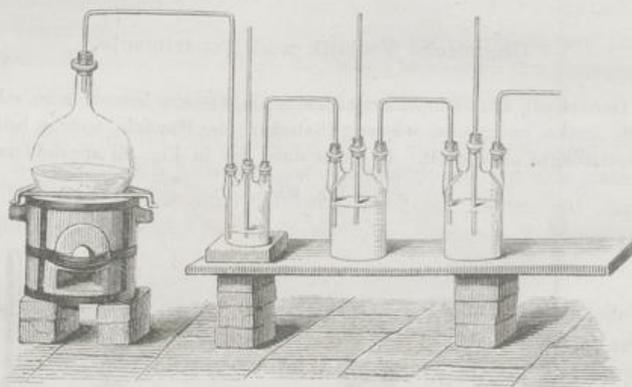
Benutzt man zur Darstellung des Chlorwasserstoffgases Kochsalz und Schwefelsäure, so ist es, um eine regelmässige Gasentwicklung zu bewirken, sehr zweckmässig, geschmolzenes Kochsalz und völlig concentrirte Schwefelsäure anzuwenden. Soll das Gas vollkommen rein sein, so muss man die ersten Parthien, 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 Gasentwicklung, bei der das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muss, ein Sicherheitsrohr in dem Entwicklungsgefässe anbringt, durch welches die Säure eingegossen wird, so muss der aufsteigende Theil desselben (s. Fig. 99) viel länger sein als gewöhnlich, da

sonst, wegen des starken Gegendruckes des Quecksilbers in der pneumatischen Wanne, die eingegossene Säure aus dem Sicherheitsrohr wieder hinausgeworfen wird.

Darstellung
der wässe-
rigen Salz-
säure.

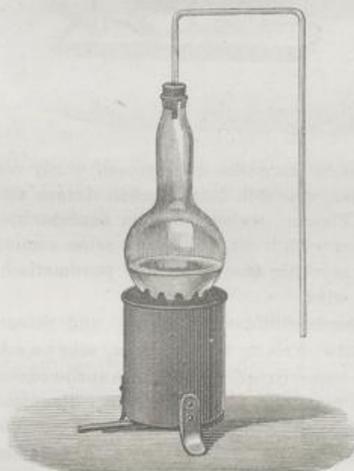
Die wässrige Auflösung des Chlorwasserstoffgases wird gewöhnlich im Grossen fabrikmässig dargestellt und durch Destillation gereinigt. Wollte man sie übrigens in der Vorlesung darstellen, so dient dazu der Apparat Fig. 100.

Fig. 100.



Man nimmt auf 1 Thl. geschmolzenes Kochsalz 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, der man $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat. Die erste Absorptions-

Fig. 101.



Darstellung
des liquiden
Chlorwas-
serstoffs.

flasche hält die geringen mit übergerissenen Antheile der Schwefelsäure zurück. Wegen der Schwere des Gases und um zu grossen Druck zu vermeiden, brauchen die Gasleitungsröhren in die zu $\frac{2}{3}$ 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. Den einfachsten Entwicklungsapparat versinnlicht Fig. 101, der ohne weiteres verständlich ist.

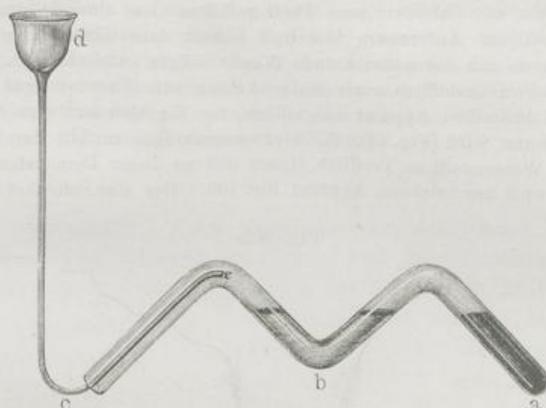
Um das Chlorwasserstoffgas liquid zu erhalten, kann man das Fundamental-experiment H. Davy's, wodurch er die Gase im Allgemeinen zu verdichten suchte,

anstellen: Man biegt sich vor der Lampe ein sehr starkes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von grosser Stärke im Glase, wie es Fig. 102 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 *ec* nicht mit Schwefelsäure

Fig. 102.



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.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

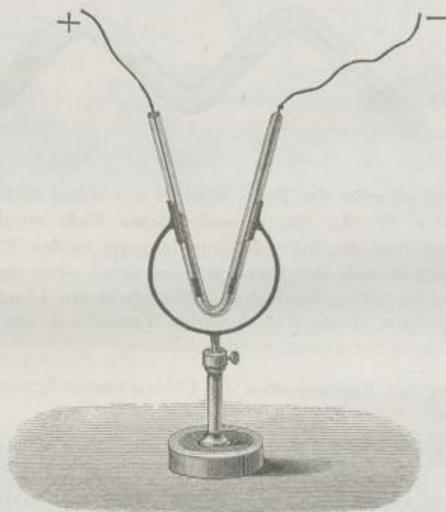
Experi-
mente mit
Chlorwas-
serstoffgas.

1. Das Gas verbreitet dicke Nebel an der Luft. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn, mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper verlöschen darin. 3. Es röthet im feuchten Zustande Lackmustinctur. 4. Es wird von Wasser mit der grössten Begierde absorbiert. 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. Zieht man hierauf das Schälchen sammt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder 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. Sehr elegant lässt sich dieser Versuch auch mittelst des, bei der Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Fig. 61 abgebildeten Apparats ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, dass man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine, bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, dass die ganze Flasche gefüllt ist. Im Uebrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Die die Bildung des Chlorwasserstoffs durch directe Vereinigung erläuternden Experimente wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein, mit Salzsäure zum Theil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelnde Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgas unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparat ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Fig. 64). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Electrolyse in Chlor und Wasserstoffgas. Trefflich eignet sich zu dieser Demonstration der von A. W. Hofmann beschriebene Apparat Fig. 103. Der eine Schenkel der V förmige

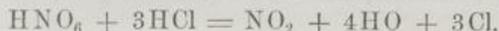
Fig. 103.



gebogenen, mit einem Stative verbundenen Glasröhre ist offen, der andere geschlossen und mit einem in das Glas eingeschmolzenen Platindraht versehen, dessen unteres Ende in der Nähe des Bugs eine Platinplatte trägt. In diese Röhre giesst man durch Indigolösung blau gefärbte Salzsäure (von 1,1 specif. Gewicht), so dass der geschlossene Schenkel seiner ganzen Länge nach, der offene zur Hälfte gefüllt ist. Nun verbindet man den, aus dem geschlossenen Ende hervorragenden Platindraht mit dem negativen Pole der, aus 2 bis 4 Grove'schen, oder Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie, während man den positiven, ebenfalls in eine Platinplatte endigenden Pol in den offenen Schenkel taucht. Am negativen Pole entwickelt sich alsbald reichlich Wasserstoffgas, welches die blaue Färbung der Flüssigkeit unverändert lässt, während am positiven Pole nur wenige Gasbläschen aufsteigen, hier aber die blaue Flüssigkeit durch die bleichende Wirkung des, auch durch den Geruch wahrnehmbaren Chlors rasch entfärbt wird. Sobald sich in dem geschlossenen Schenkel eine hinreichende Menge von Wasserstoffgas angesammelt hat (8 bis 10 Minuten sind in der Regel hinreichend), unterbricht man den Strom und lässt das Gas in den offenen, nunmehr ganz mit Wasser aufgefüllten und mit dem Daumen geschlossenen Schenkel übertreten.

Einem brennenden Körper genähert verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Man wiederholt hierauf den Versuch in umgekehrter Weise; es wird der positive Pol mit dem geschlossenen Schenkel in Verbindung gesetzt, während der negative in den offenen taucht. Sogleich beobachtet man eine reichliche Wasserstoffgasentwicklung aus der offenen Mündung, während sich die Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel alsbald entfärbt. Allmählich wird die Gasentwicklung reichlicher und es füllt sich der Schenkel mit grünlichgelbem Chlorgase. Der Strom wird nun unterbrochen und das Gas in den offenen Schenkel übergefüllt. Bei Annäherung eines Lichtes erweist es sich als unentzündlich und giebt sich als Chlorgas auch durch den Geruch zu erkennen.

Königswasser. 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 jenen der Untersalpetersäure erinnert. In der That ist das Gas aus Chlor und Stickoxyd in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt. Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang daher meistens durch folgende Formelgleichung erklären:



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_2Cl_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_2Cl , 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.

Königswasser ist ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure.

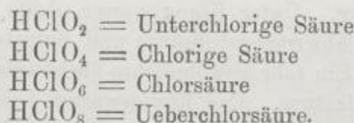
Es verdankt seine Wirkung dem freien Chlor.

Chloruntersalpetersäure wird daraus beim Erwärmen als Gas ausgetrieben.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Chlor und
Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff und Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Da diese Verbindungen als Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit Sauerstoff aufgefasst werden können, nennt man sie auch wohl Oxychlorwasserstoffsäuren. Von diesem Standpunkte aus erhalten sie nachstehende Formeln:



Eine fünfte Verbindung: die Ueberchlorsäure, ClO_4 , ist nur als Anhydrid bekannt. Da in allen oben aufgeführten Säuren nur 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten ist, erscheinen sie als einbasische Säuren.

Keine dieser Verbindungen kann durch directe Vereinigung erzeugt werden und in allen ist die Affinität des Sauerstoffs 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.

HClO_6 oder HO, ClO_5
Aequivalentgewichtsformel.

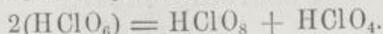
HClO_3
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 84,5. Molekulargewicht = 84,5. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 42,01, Sauerstoff 56,80, Wasserstoff 1,19.

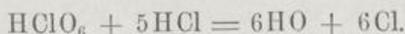
Eigenschaf-
ten.

Die Chlorsäure, so wie man sie als sogenanntes Hydrat in Lösungen kennt, stellt 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 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:



Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas zerlegt:



Die Chlorsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet mit Basen die chlorsauren Salze. Dieselben, für sich erhitzt, zerfallen zunächst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, endgültig aber in Chlormetalle und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 74).

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 Kalium 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.

Die chlorsauren Salze verknallen mit brennbaren und organischen Substanzen.

Vorsicht bei der Behandlung der chlorsauren Salze.

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 Kalihydrat = KHO_2 , so verwandeln sich $\frac{5}{6}$ des Kalis in Chlorkalium, während $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kalium umgesetzt wird, welches sich in Krystallen ausscheidet:

Darstellung.



Aus dem erhaltenen chlorsauren Kalium wird die Chlorsäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden und durch Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure.

HClO_8 oder HO, ClO_7
 Aequivalentgewichtsformel.

HClO_4
 Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 100,5. Molekulargewicht = 100,5. Proc. Zusammensetzung:
 Chlor 35,33, Wasserstoff 0,99, Sauerstoff 63,68.

Eigenschaf-
 ten.

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.

Krystalli-
 sirte Ueber-
 chlorsäure.

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, $\text{HClO}_8 + 2 \text{aq}$. Diese krystallisirte Säure zerfällt bei 110° C. in reine Ueberchlorsäure, welche destillirt und eine wässrigere 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 flüssigem Zustande, Holz und Papier.

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. Ueberchlorsäure enthält.

Die Ueberchlorsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen die überchlorsauren Salze, die sich im Allgemeinen den chlorsauren ähnlich verhalten. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt die Ueberchlorsäure durch Destillation des überchlorsauren Kaliums mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure oder, in ähnlicher Weise wie die Chlorsäure, durch

Zersetzung des überchlorsauren Kaliums durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Das überchlorsaure Kalium, den Ausgangspunkt für die Gewinnung der Ueberchlorsäure, erhält man durch Schmelzen des chlorsauren Kaliums bis dasselbe bei gleicher Temperatur nicht mehr reichlich Sauerstoff entwickelt. Die geschmolzene Masse ist dann in ein Gemenge von leicht löslichem Chlorkalium und schwerlöslichem überchlorsauren Kalium verwandelt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisirenlassen das überchlorsaure Kalium von Chlorkalium trennt.

Auch durch Kochen von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium kann Ueberchlorsäure dargestellt werden.

Unterchlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie unterchlorige Säure.

ClO	Cl ₂ O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molecularformel.
Aequivalentgewicht = 43,5. Molekulargewicht = 87. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 43,5. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 3,014 berechnet, 2,97 gefunden. Proc. Zusammensetzung: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.	

Das Unterchlorigsäure-Anhydrid stellt eine dunkelrothe, schon bei + 20° C. siedende Flüssigkeit dar, welche sich bei dieser Temperatur in ein rothgelbes Gas verwandelt und dann, um wieder flüssig zu werden, bis unter - 30° C. abgekühlt werden muss.

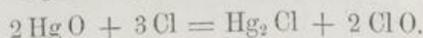
Eigenschaften.

Der Dampf besitzt einen durchdringenden, chlorartigen Geruch und ist so explosiv, dass er schon durch die Wärme der Hand und in Berührung mit Kohle bei gewöhnlicher Temperatur, unter Detonation in 2 Volumen Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerfällt. Mit den meisten brennbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Selen u. a. m., verpufft er ebenfalls. Im Sonnenlicht 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: $ClO + HCl = 2Cl + HO$. Organische Körper werden dadurch zerstört.

Ist in hohem Grade explosiv.

Darstellung. Liquidies Unterchlorigsäureanhydrid 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:

Darstellung



Wässrige unterchlorige Säure wirkt energisch bleichend und ist das wirksame Princip der sogenannten Bleichsalze.

Unterchlorige Säure. Syn.: Hydrat der unterchlorigen Säure HClO_2 oder HO,ClO oder HClO . Aequivalent- und Molekulargewicht 52,5. Das unterchlorigsäure 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 unterchlorigsäuren Salze finden wegen ihrer eminenten Bleichkraft eine ausgedehnte technische Anwendung.

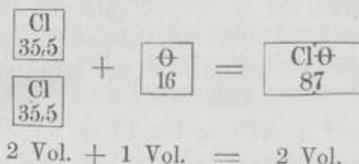
Die wässrige unterchlorige Säure erhält man am einfachsten, indem man gepulvertes, in etwas Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt. Es bildet sich wie oben Quecksilberchlorür und unterchlorige Säure, die sich im Wasser auflöst und durch Filtration von dem unlöslichen Quecksilberchlorür getrennt wird. Die unterchlorigsäuren Salze werden durch Einwirkung von Chlorgas auf die entsprechenden Basen, bei Gegenwart von Wasser erhalten.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wie bereits oben bemerkt, zerfällt das Unterchlorigsäureanhydrid in der Wärme in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; daraus kann man schliessen, dass 1 Volumen desselben 1 Vol. Chlor und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff condensirt enthält.

1 Vol. Chlor wägt	35,5 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff	8 " "
1 Vol. Anhydrid daher	43,5 Gewthle.

Dies ist aber in der That das Volumgewicht des Unterchlorigsäureanhydrids und es vereinigen sich daher zu 2 Vol. dieser Verbindung, 2 Vol. Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas. Graphisch, räumlich und gewichtlich:



Chlorigsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie chlorige Säure.



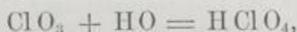
Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 59,5. Molekulargewicht = 119. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

Das Chlorigsäureanhydrid ist ein tief grüngelbes Gas von heftigem, chlorähnlichem Geruch und sehr nachtheiliger Einwirkung auf die Respirationsorgane. Es entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung, wirkt überhaupt sehr energisch (etwa 14mal stärker als Chlor) bleichend, ist schwerer als atmosphärische Luft und in hohem Grade explosiv. Bis auf etwa 57° C. erwärmt, zerfällt es unter Explosion in Chlor und Sauerstoffgas. Auch durch directes Sonnenlicht wird es rasch zersetzt, im zerstreuten Tageslichte erfolgt die Zersetzung langsamer. Mit brennbaren Körpern, überhaupt mit den meisten Metalloiden, namentlich mit Tellur und Arsen, explodirt es ebenfalls. Von Quecksilber wird das Gas absorbirt. Wasser von 8° bis 10° C. löst davon mehr als das 10fache Volumen auf, wobei nach folgender Formelgleichung chlorige Säure (das sogenannte Hydrat) HClO_4 entsteht:



die wässerige Auflösung der chlorigen Säure 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.

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 Blei und Schwefel oder auch gewissen Schwefelmetallen, explodiren nach einiger Zeit von selbst mit grosser Gewalt.

Darstellung. Man erhält das Anhydrid der chlorigen Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kalium, leichter noch durch sehr gelindes Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kalium, arseniger Säure und verdünnter Salpetersäure. Die arsenige Säure oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Arseniksäure und die entstandene salpetrige Säure reducirt die Chlorsäure zu Chlorigsäureanhydrid.

Eigenschaften.

Es ist ebenfalls sehr explosiv.

Chlorige Säure.

Darstellung.

Unterchlorsäureanhydrid.

Syn.: Unterchlorsäure.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 67,5. Molekulargewicht = 67,5. Proc. Zusammensetzung:
Chlor 52,56, Sauerstoff 47,44.

Eigen-
schaften.

Gelbrothe, bei + 20° C. bereits siedende Flüssigkeit, sich in ein schweres dunkelgelbes Gas von eigenthümlichem, chlorartigem Geruch verwandelnd. Das Unterchlorsäuregas explodirt schon bei gelinder Erwärmung (bis auf etwa 60° C.) unter Feuererscheinung, wobei 2 Vol. des Gases in 2 Vol. Sauerstoff- und 1 Vol. Chlorgas zerfallen. Auch im flüssigen Zustande explodirt die Unterchlorsäure, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, mit grosser Gewalt. Im Sonnenlichte zerfällt das Unterchlorsäuregas allmählich in seine beiden Bestandtheile. Wasser absorbirt davon sein 20faches Volumen. Die wässrige Lösung enthält aber dann chlorige und Chlorsäure. Die Unterchlorsäure zerfällt nämlich mit Wasser in diese beiden Säuren nach der Formelgleichung: $2\text{ClO}_2 + 2\text{HO} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_4$. Mit Basen zusammengebracht, zerfällt sie ebenfalls in chlorigsäure und chlorsaure Salze. Sie ist demnach ebenso wenig eine eigenthümliche Säure, wie die Untersalpetersäure. Auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, wirkt die Unterchlorsäure sehr heftig ein und detonirt mit denselben.

Ebenfalls
sehr explosiv.

Darstellung.

Darstellung. Die Unterchlorsäure wird durch vorsichtiges Erwärmen von chlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Diese Operation ist aber sehr gefährlich, da durch Explosion der gebildeten Unterchlorsäure leicht der ganze Apparat zerschmettert werden kann.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
der Chlorsäure.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium 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 das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte

schwefelsaure Baryum ab und concentrirt die Auflösung der reinen Chlorsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe bis zur Syrupeconsistenz.

Die Ueberchlorsäure erhält man am besten durch Destillation von 1 Thl. überchlorsaurem Kalium 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 wässerige Säure zurück und farbloses reines Ueberchlorsäurehydrat geht über.

Darstellung der Ueberchlorsäure,

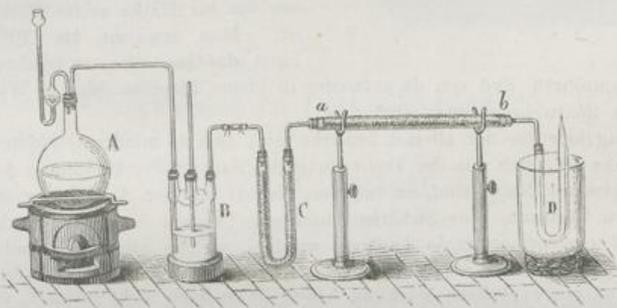
Die krystallisirte Ueberchlorsäure erhält man am leichtesten rein, wenn man das reine Ueberchlorsäurehydrat vorsichtig mit so viel Wasser mischt, dass die Mischung beim Erkalten zu Krystallen erstarrt.

Zur Darstellung der liquiden unterchlorigen Säure dient der Apparat Fig. 104.

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,

Fig. 104.



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 Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da sich sonst die unterchlorige Säure vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäß, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Der einfachsten Methode der Darstellung der wässerigen unterchlorigen Säure wurde bereits im Texte Erwähnung gethan. Eine weitere Erläuterung erscheint unnöthig.

Die bequemste Methode der Darstellung der chlorigen Säure ist folgende:

Darstellung der chlorigen Säure.

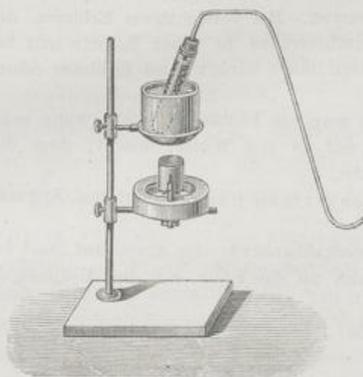
Ein Gemenge von 2 Thln. chlorsaurem Kalium, 3 Thln. reiner Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, 0,6 bis 0,8 Thln. Rohrzucker und 3 bis 4 Thln. Wasser wird im Wasserbade in einem langhalsigen Kolben erhitzt, der bis zur Hälfte seines Halses mit den Entwicklungsmaterialien gefüllt ist. Es ist gut, die Temperatur nicht über 50° C. zu steigern, jedenfalls aber ist es rathsam, die Entwicklungsgefäße mit einem Tuche zu umgeben, um sich vor den Folgen einer etwaigen Explosion zu schützen. Das entwickelte Gas leitet man auf den Boden trockener Flaschen, oder zur Absorption des Gases in Wasser.

Auch die Gewinnung der Unterchlorsäure verlangt grosse Vorsicht. Der Apparat Fig. 105 (a. f. S.) dient zur Darstellung dieser Verbindung. Man bringt geschmolzenes und gröblich zerstoßenes chlorsaures Kalium in eine unten zugeschmolzene

Darstellung der Unterchlorsäure.

Glasröhre, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf und fügt ein Gasleitungsrohr an, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten kleinen Flasche

Fig. 105.



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 Jacquelin erhält man ganz ohne Gefahr Unterchlorsäuregas, indem man in einen Kolben mit geradem und laugem Halse, 80 Grm. chlorsaures Kalium 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, wo- bei es aber theilweise zersetzt wird.

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 Vorsichtsmaassregeln besitzen werden, welche allein Abwendung aller Gefahr zu gewährleisten im Stande ist.

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 Kalium mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen, es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grosser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dass die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredienzen trocken sein und die Reibschale muss einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kalium 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 Kalium 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 Kalium mit etwas Zucker mengt, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blosses Zerreiben 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. 6. Eine schiesspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. weissem Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium (weisses Schiesspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiesspulver ab. 6. Man schüttet etwa 2 Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit

Experi-
mente zur
Erläuterung
der heftigen
und deto-
nirenden
Wirkungen
der Sauer-
stoffver-
bindungen
des Chlors.

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. 106.

Fig. 106.



Dieser Versuch erfordert aber sehr grosse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausschleudert wird.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwicklung 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 Kalium entwickelte Unterchlorsäure, die hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Uebergiesst man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, welches Unterchlorsäure ist, die häufig von selbst explodirt.

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht und Molekulargewicht = 49,5. Procentische Zusammensetzung: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4. Specif. Gewicht 1,653 (Wasser = 1).

Schwere, ölige, orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht, von Augen und Nase reizendem und angreifendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Kann bei + 70° 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, Cautchouk. Unter Wasser längere Zeit aufbewahrt, zersetzt sich der Chlorstickstoff allmählich und ohne Explosion in salpetrige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

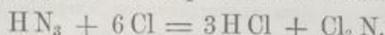
Eigenschaften.

Der explosivste aller Körper.

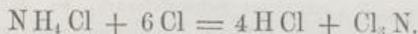
Darstellung. Der Chlorstickstoff bildet sich nicht direct durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern durch Einwirkung

Darstellung.

von Chlor auf Ammoniak. 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. 116). Damit sich übrigens aus Chlor und Ammoniak Chlorstickstoff bilden kann, müssen auf 1 Aeq. Ammoniak nicht weniger als 6 Aeq. Chlor einwirken, denn:



Der Chlorstickstoff wird durch Einleiten von Chlorgas in eine bis auf etwa 30°C. erwärmte Lösung von Salmiak (Chlorammonium) dargestellt:



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:

Schwefelchlorür.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 67,5. Molekulargewicht = 67,5. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 33,75. Specif. Gew. (Atmosph. Luft = 1) 2,30. 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. 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 Vulcanisiren des Cautchouks.

Schwefelchlorid.

Eine zweite Verbindung des Chlors mit Schwefel, das Schwefelchlorid: Cl S oder Cl₂ S₂ oder Cl₂ S, scheint nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Schwefelchlorür mit einer chlorreicheren noch nicht isolirten Verbindung des Schwefels: Cl₂ S, zu sein. So wie man es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelchlorür erhält, stellt es eine dunkelrothe, ununterbrochen Chlor ausstossende Flüssigkeit dar von 1,625 specif. Gew., starkem unangenehmen Geruch und bei 64° C. siedend. Das Licht scheint zersetzend darauf einzuwirken.

Schwefeloxychlorid.

Syn.: Sulfurylchlorid.



Aequivalentgewichtsformel.

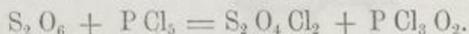


Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 135. 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 trockenem schwefligsauren und Chlorgase, ferner beim Vermischen von Schwefelsäure -Anhydrid mit Phosphorchlorid:



Auch beim Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Phosphoroxychlorid wird diese Verbindung gebildet.

Chlor und Selen.

Mit Selen bildet das Chlor ganz ähnliche Verbindungen wie mit Chlor und Selen. Schwefel. Bis jetzt sind zwei bekannt, das Selenchlorür, $ClSe_2$, und ein Selensuperchlorür, Cl_4Se_2 . Sie verhalten sich im Allgemeinen ähnlich den Schwefelverbindungen. Ausserdem ist ein Selenacichlorür, Se_2Cl_4 , Se_2O_4 , 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.

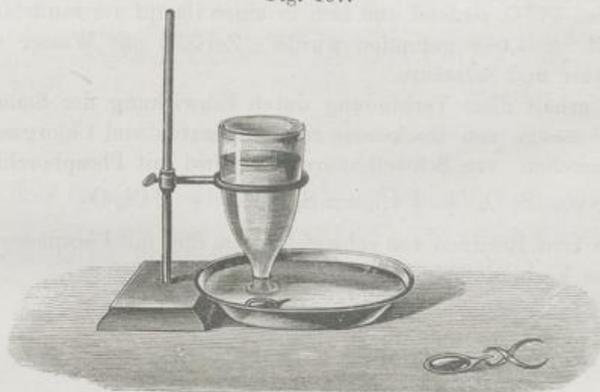
Chemische Technik und Experimente.

Um Chlorstickstoff darzustellen, füllt man eine Glasglocke mit einer nicht Darstellung des Chlorstickstoffs. ganz gesättigten Lösung von reinem Salmiak an, stülpt sie dann 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. Viel 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 Pfd. In diese auf 32° C. erwärmte, in eine Schale gegossene Lösung wird eine mit Chlorgas gefüllte Zweipfund-Flasche von der, in Fig. 107 (a. f. S.) abgebildeten Form umgekehrt hingestellt, 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. 107.

Fig. 107.



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 Vorsichtsmaassregeln 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 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.

Experi-
mente mit
Chlorstick-
stoff.

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 als der eines Büchenschusses erfolgt.

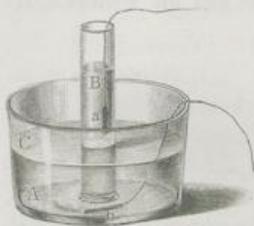
Um die gewaltsamen Wirkungen desselben zu zeigen, legt man auf eine sorgfältig gereinigte Theetasse etwas mit Wasser bedeckten Chlorstickstoff, stellt die Tasse auf ein loses Brett auf den Boden und bringt hierauf den Chlorstickstoff dadurch zum Explodiren, dass man ihn mit einem heissen Eisen, oder einem in

Baumöl getauchten Stocke berührt. Das Wasser wird umhergeschleudert und die Tasse tief in das Brett geschlagen.

Auf ganz gefahrlose Weise erläutert man in nachstehender Weise Bildung und Eigenschaften des Chlorstickstoffs, Fig. 108.

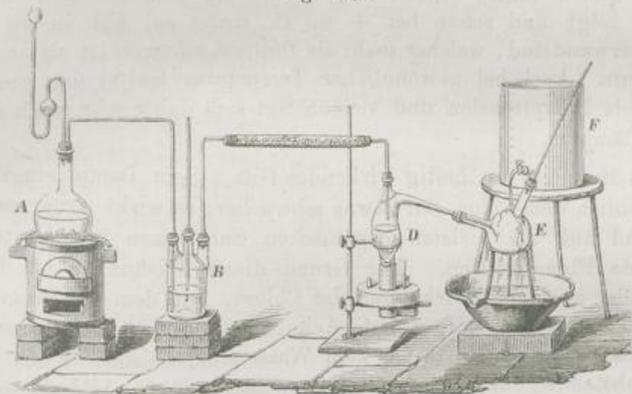
Die etwa ein Pfund Wasser haltende Glasschale *A* füllt man mit einer bei 28° C. gesättigten Salmiaklösung und stellt den unten mit Blase verschlossenen, oben offenen, ebenfalls mit Salmiaklösung gefüllten Glaszylinder *B* hinein. Man giesst dann auf die Salmiaklösung im Glaszylinder eine, etwa liniendicke Schicht von Terpentinöl und senkt den in einen Platinblechstreifen *a*, von etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Länge endigenden positiven Pol einer aus etwa 6 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 geschlossen 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 dem Terpentinöl in Berührung kommen, unter schwacher Verpuffung zersetzen, so dass man Entstehung, wie Zersetzung des Chlorstickstoffs auf diese Weise erläutern kann. Es ist rathsam, nach Unterbrechung des Stromes den Apparat ein paar Tage sich selbst zu überlassen und erst dann auseinanderzunehmen, da an den Elektroden gern Bläschen von Chlorstickstoff adhären und, wenn vor ihrer Zersetzung der Apparat auseinandergenommen wird, denselben zertrümmern können.

Fig. 108.

Darstellung
des Chlor-
stickstoffs.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs dient der Apparat Fig. 109.

Fig. 109.

Darstellung
des Chlor-
schwefels.

In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, welches in der Flasche *B* gewaschen und in der Chlorcalciumröhre getrocknet wird. Die Retorte *D*, in welcher 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 verschwun-

den 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.

B r o m.

Symbol Br. Aequivalentgewicht = 80. Atomgewicht = 80. Molekulargewicht: Br Br = 160. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 80. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 5,542 (berechnet), 5,39 (gefunden). Specif. Gewicht des liquiden bei 0°, 3,1872 (Wasser = 1).

Eigen-
schaften.

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 Aggregatzustände annehmen; bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird es bei $-7,3^{\circ}\text{C}$. fest, zu einer dunkel bleigrauen, metallglänzenden, blättrigkrystallinischen Masse erstarrend, welche ein dem Jod sehr ähnliches Ansehen zeigt und schon bei $+63^{\circ}\text{C}$. siedet es, sich in gelbrothen Dampf verwandelnd, welcher mehr als 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
heftiges Gift
und wirkt
bleichend.

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, welchen es den organischen Substanzen entzieht, damit Bromwasserstoffsäure bildend.

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 $+4^{\circ}\text{C}$. 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: $\text{Br} + 10\text{HO}$.

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 als 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 jener bei der Darstellung des Chlors aus Mangansuperoxyd, 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 Braustein und Schwefelsäure und Verdichtung des übergehenden Broms in passenden Vorlagen, gewonnen.

Darstellung.

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 $\beta\rho\acute{\omega}\mu\omicron\varsigma$, Gestank, gegeben.

Geschichtliches.

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.

Verbindungen des Broms.

Brom und Wasserstoff.

Brom und
Wasserstoff.

Brom verbindet sich mit Wasserstoff in einem einzigen Verhältnisse, zu Bromwasserstoff, einer der Chlorwasserstoffsäure höchst ähnlichen Verbindung.

Bromwasserstoff.

Syn.: Bromwasserstoffsäure.

HBr

Aequivalentgewichtsformel.

HBr

Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 81. Molekulargewicht = 81. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 40,5. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 2,806 (berechnet), 2,731 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Brom 98,74; Wasserstoff 1,26.

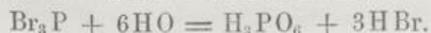
Eigen-
schaften,analog
denen der
Chlorwas-
serstoff-
säure.

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.

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, Br_3P , mit Wasser, wobei phosphorige Säure und Bromwasserstoffgas entstehen, nach folgender Formelgleichung:

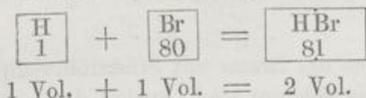


Die wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in, in Wasser vertheiltes Brom:



wobei also der Schwefel ausgeschieden wird und sich der Bromwasserstoff im vorhandenen Wasser auflöst.

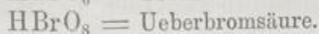
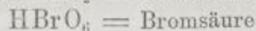
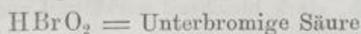
Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man Kalium in einem gemessenen Volumen Bromwasserstoffgas erwärmt, so vereinigt sich das Brom mit dem Kalium zu Bromkalium und das rückständige Wasserstoffgas beträgt genau die Hälfte des Volumens des Bromwasserstoffgases. 1 Vol. Bromwasserstoffgas entsteht daher durch Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Bromdampf, ohne Condensation, oder es vereinigen sich 1 Vol. Brom und 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Bromwasserstoff und ist mithin die volumetrische Zusammensetzung des Bromwasserstoffs dieselbe wie jene des Chlorwasserstoffs; so wie dort sind auch hier die specifischen Gewichte oder Volumengewichte der beiden Gase gleichzeitig ihre Aequivalente, wie nachstehende Diagramme erläutern:



Volumen-
verhält-
nisse.

Brom und Sauerstoff.

Die den Oxychlorwasserstoffsäuren entsprechenden Oxybromwasserstoffsäuren sind nur unvollkommen studirt. Man nimmt die Existenz nachstehender Verbindungen an:

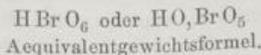


Brom und
Sauerstoff.

Die unterbromige Säure erhält man durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Bromwasser in Lösung, die Ueberbromsäure durch Behandlung von Ueberchlorsäure mit Brom, wobei unter Austreibung des Chlors Ueberbromsäure entsteht, welche eine der Unterchlorsäure ähnliche Flüssigkeit darstellt. Genauer studirt ist aber nur die

Unterbrom-
mige und
Ueberbrom-
säure.

Bromsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

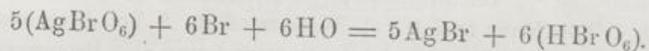
Aequivalent- und Molekulargewicht = 129. Proc. Zusammensetzung: Brom 62,02, Sauerstoff 37,21, Wasserstoff 0,77.

Farblose, sehr sauer schmeckende und fast geruchlose Flüssigkeit, Lackmus anfänglich röthend, dann bleichend. Schon bei 100°C. in Brom

Eigen-
schaften.

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 Kalium genau so, wie man die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kalium gewinnt. Das bromsaure Kalium 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 Kalium in kleinen Krystallen absetzt. Auch durch Einwirkung von Brom auf bromsaures Silber kann die Bromsäure mit Vortheil dargestellt werden:



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, Br_3N , welchen man durch Behandlung von Chlorstickstoff mit Bromkalium erhält, ebenso explosiv wie der Chlorstickstoff. Bromschwefel und Bromselen (Selenbromür und Selenbromid) 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 giebt. 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.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
des Broms
im Kleinen.

Zur Darstellung des Broms im Kleinen dient der in Fig. 110 abgebildete Apparat.

Die Retorte *A* enthält das Gemenge von Bromnatrium, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist. Der Retortenhals 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.

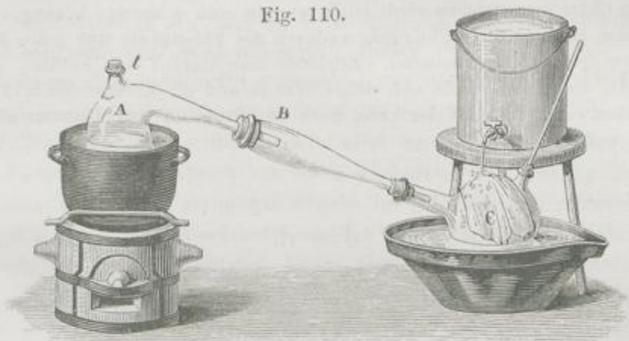
Darstellung
von Brom-
wasserstoff-
gas.

Zur Darstellung reinen Bromwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 111 Anwendung finden.

In die Retorte *a* bringt man amorphen Phosphor und fügt eine unter rechtem Winkel gebogene, an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glashöhre *b* in den

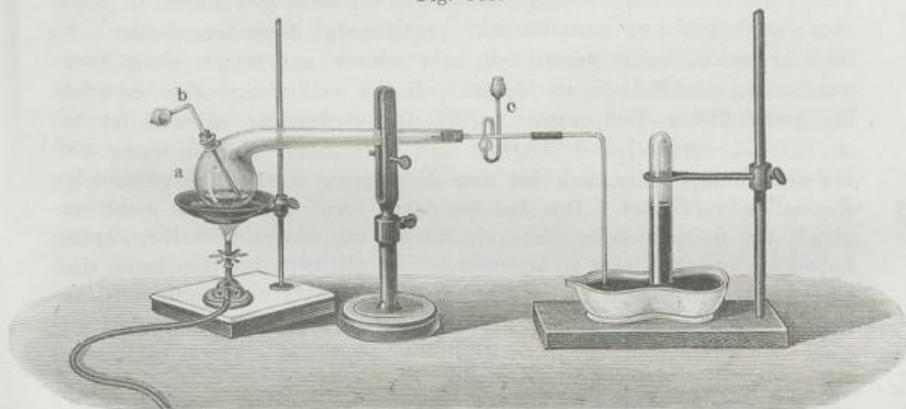
Tubulus der Retorte luftdicht und in der Weise an, wie es der Holzschnitt versinnlicht. In der Kugel der Röhre befindet sich eine gewisse Quantität Brom,

Fig. 110.



aufgelöst in wenig einer concentrirten Lösung von Bromkalium, welches bei der gezeichneten Stellung der Röhre nicht in die Retorte gelangen kann. Dreht man

Fig. 111.



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 Entwicklung 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 Gasentwicklung zu verhindern. Die Methode ist für einen Vorlesungsversuch geeignet, aber nicht förderlich.

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

Experi-
mente.

sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke sehr bald eine schön orange-rothe 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.

J o d.

Symbol J. Aequivalentgewicht = 127. Atomgewicht = 127. Molekulargewicht: J J = 254. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 127. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 8,795 (berechnet), 8,65 (gefunden). Specif. Gewicht des festen Jods 4,95 (Wasser = 1).

Eigen-
schaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es zuweilen sehr regelmässige Rhombenocäeder. Es ist sehr weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdampft; es schmilzt bei $+107^{\circ}$ C., siedet bei $+180^{\circ}$ C. und verwandelt sich in einen 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 Siedepunkte, 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 es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $\frac{1}{7000}$. 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 Jod enthält, ist bei den Aerzten unter dem Namen Lugol's Jodauflösung bekannt. Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, 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.

Das Jod
ist subli-
mirbar,

sehr giftig
und na-
mentlich
auf das
Drüsensy-
stem wir-
kend.

Jod-
lösung.

Jodtinctur.

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 es 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.

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 vielen seiner 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.

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 Metalle 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 Carrageen: *Chondrus crispus* und im Wurmmoos: *Helminthochorton*; ferner in Seethieren: dem Badeschwamm, Seekrebse, 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 Metalle gebunden, in sehr bemerkenswerther Menge, namentlich in der Adelheidsquelle in Oberbayern 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 vielen 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. 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.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll violetter Farbe,

ist in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom analog, aber von schwächeren Affinitäten,

und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Vorkommen.

Anwendung.

Darstellung. Darstellung. Das Jod wird im Grossen fabrikmässig dargestellt und zwar aus dem beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibenden Aschenrückstände, 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 Cherbourg und Glasgow bereitet.

Geschichtliches. Geschichtliches. Das Jod wurde von Courtois in Paris 1811 in der Mutterlange 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.

Jodwasserstoff.

Syn.: Jodwasserstoffsäure.

HJ	HJ
Äquivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Äquivalentgewicht = 128. Molekulargewicht = 128. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 64. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 4,435 (berechnet), 4,443 (gefunden). Proc. Zusammensetzung: Jod 99,22; Wasserstoff 0,78.	

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, sauer reagirendes, an der Luft dicke weisse Nebel ausstossendes Gas, 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 ge-

setzte 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.

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: $J_3P + 6HO = H_3PO_6 + 3HJ$, 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: $HS + J = HJ + S$.

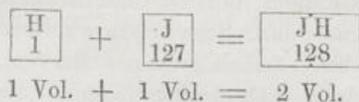
Darstellung.

Volumetrische Zusammensetzung. Da das Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure = 64 ist, so besteht 1 Vol. Jodwasserstoffgas aus $\frac{1}{2}$ Vol. Joddampf und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, denn es ist:

Volumen-
verhältnisse.

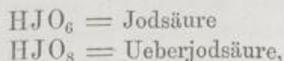
$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff . . .	0,5
$\frac{1}{2}$ " Joddampf . . .	63,5
1 Vol. Jodwasserstoff . . .	64,0.

Es vereinigen sich demnach 1 Vol. Joddampf und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Jodwasserstoffgas ohne Condensation und es fallen auch hier Aequivalentgewicht und specifisches Gewicht (Volumgewicht) zusammen. Graphisch:



Jod und Sauerstoff.

Bis jetzt kennt man zwei Oxydjodwasserstoffsäuren, und zwar:

Jod und
Sauerstoff.

eine Unterjodsäure genannte, der Unterchlorsäure analoge Verbindung, JO_4 , ist noch problematisch.

Jodsäure.

HJO_6 oder HO, JO_5
Aequivalentgewichtsformel.

HJO_3
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 176. Molekulargewicht = 176. Proc. Zusammensetzung:
Jod 72,16, Sauerstoff 27,27, Wasserstoff 0,57.

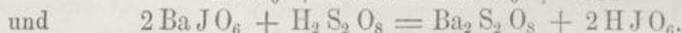
Formel des Anhydrids: JO_5 oder J_2O_{10} .

Eigen-
schaften.

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. Ueber $100^\circ C$. erhitzt, verliert die Jodsäure Wasser und verwandelt sich in das Anhydrid: $JO_5 \cdot (HJO_6) = JO_5 + HO$, eine feste weisse Masse, welche bei stärkerem Erhitzen schmilzt und in Joddampf und Sauerstoff zerfällt. 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 chloresauren, geben beim Erhitzen Sauerstoff aus unter Hinterlassung von Jodmetall und wirken energisch oxydirend auf brennbare Körper ein, beim Erwärmen zuweilen damit verpuffend.

Darstellung.

Darstellung. Die Jodsäure erhält man durch Behandlung von Jod mit möglichst concentrirter Salpetersäure, oder durch Zerlegung des jodsauren Kaliums, welches man in ganz analoger Weise erhält, wie das chlorsaure und bromsaure Kalium, mittelst Chlorbaryums, wodurch jodsaures Baryum entsteht, das man durch Schwefelsäure zersetzt. Jodsaures Kalium und Chlorbaryum geben nämlich jodsaures Baryum, welches niederfällt und Chlorkalium, welches gelöst bleibt; jodsaures Baryum und Schwefelsäure geben schwefelsaures Baryum und Jodsäure:



Ueberjodsäure.

HJO_8 oder HO, JO_7

Aequivalentgewichtsformel.

HJO_4

Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 192. Proc. Zusammensetzung: Jod 66,14; Sauerstoff 33,33; Wasserstoff 0,53.

Eigen-
schaften.

Mit vier Aequivalenten Krystallwasser in farblosen, zerfliesslichen, rhomboidalen Prismen krystallisirend, bei $130^\circ C$. schmelzend, stärker er-

hitzt 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.

Die Ueberjodsäure wirkt, ähnlich wie die Jodsäure auf brennbare und organische Substanzen und wird durch gewisse Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reducirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich.

Darstellung. Man erhält die Ueberjodsäure aus dem überjodsauren Natrium durch Verwandlung desselben zuerst in überjodsaures Silber und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches basisches überjodsaures Silber und in freie Ueberjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natrium erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine, mit kohlenurem Natrium versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Darstellung.

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 J_3N mit H_3N , von Jodstickstoff sonach mit Ammoniak, J_3N , H_3N . 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. Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

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 $+ 25^\circ C$. schmelzende Krystalle und das Vierfach-Chlorjod, JCl_4 , rothe octaëdrische Krystalle; dann von den Verbindungen mit Schwefel den Dreifach-Jodschwefel, J_3S und das Joddisulfid, JS_2 , beide krystallisirte Verbindungen. Eine Verbindung des Jods mit Selen ist noch nicht dargestellt.

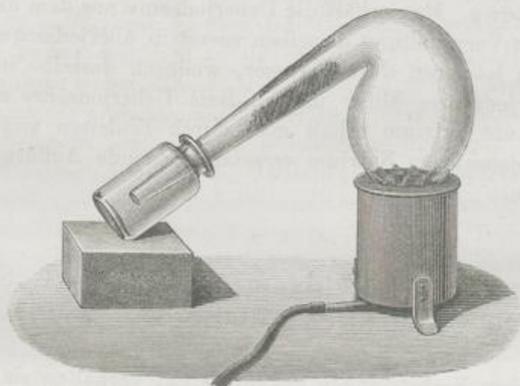
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
von Jod im
Kleinen.

Um Jod im Kleinen darzustellen, kann der zur Darstellung des Broms dienende Apparat Fig. 110 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.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche bei der Destillation des Jods stattfinden, versinnlicht man am besten in folgender Weise: In die geräumige Retorte Fig. 112 bringt man eine kleine Quantität Jod, legt eine Vorlage an und erwärmt

Fig. 112.



mittelst des Gasofens. Bald färbt sich die Retorte von Joddampf violett, verstärkt man nun die Hitze, so werden die Joddämpfe immer dichter und dunkler, das Jod schmilzt, beginnt zu sieden und es wirbelt der Joddampf wolkenartig in den Retortenhals herab, hier sich zu sehr schönen langen blätterförmigen Krystallen verdichtend. Setzt man das Erhitzen lange genug fort, so erscheint der Retortenbauch zu Ende des Versuches ganz leer und farblos.

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 Schicht Wasser und fügt Jod hinzu, während man schwach erwärmt.

Den ganzen Apparat veranschaulicht Fig. 113.

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, auf sammeln.

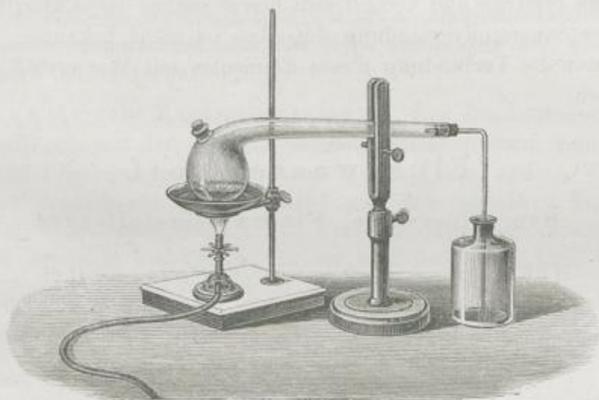
Um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welchem fein gepulvertes Jod suspendirt ist, so lange, als noch etwas davon unzersetzt ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und verdunstet den überschüssigen Schwefelwasserstoff in gelinder 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 Präparats viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität mancher Verbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein

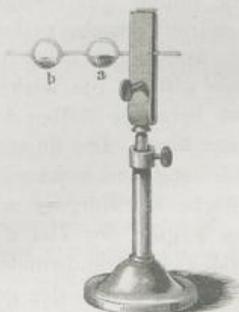
und giebt je 5 bis 6 Gran desselben auf ebenso viele Uhrgläser, auf welchen man es mit concentrirtem Ammoniakliquor übergießt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Filter, wäscht ihn mit wenig

Fig. 113.



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 Filterstückechen während der Vorlesung trocknen, wo dann die Explosion gewöhnlich von selbst erfolgt; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einem Holzstabe etwas reibt.

Fig. 114.



Die grosse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelhöhre, Fig. 114, 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.

F l u o r .

Symbol Fl. Aequivalentgewicht = 19. Atomgewicht = 19. Molekulargewicht: $\text{FlFl} = 38?$

Die Eigenschaften des Fluors sind kaum gekannt, da alle Versuche es zu isoliren nur so viel ergaben, dass es ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Körper sei, welcher Metalle und Glas heftig angreift.

Verbindungen des Fluors.

Verbindungen des Fluors.

Eine Sauerstoffverbindung des Fluors ist nicht bekannt.

Das Fluor scheint zum Wasserstoff und zu den Metallen die stärkste Affinität zu besitzen und verhält sich hierin analog dem Chlor, Brom und Jod. Eine Sauerstoffverbindung desselben ist nicht bekannt. Wir werden hier nur die Verbindung dieses Elementes mit Wasserstoff näher ins Auge fassen.

Fluorwasserstoff.

Syn. Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure.

HFl

Aequivalentgewichtsformel.

HFl

Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 20. Molekulargewicht = 20. Proc. Zusammensetzung:
Fluor 95,05; Wasserstoff 4,95.

Eigenschaften.

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 $+ 30^{\circ}\text{C}$. 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, wunde, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure auf die Haut gebracht, erregt lebhaftere Entzündung und zieht sehr schmerzhaft 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.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

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.

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 der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure: $2 \text{CaFl} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{HFl}$. Das Fluorcalcium wird sonach in schwefelsaures Calcium oder Gyps verwandelt und die Fluorwasserstoffsäure entweicht gasförmig.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Analogie der Fluorwasserstoffsäure mit den übrigen Wasserstoffsäuren kann man schliessen, dass 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure aus $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff ohne Verdichtung gebildet wird und dass sonach 1 Vol. Fluorgas und 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Fluorwasserstoffgas zusammentreten. Nach der Analogie des Chlors, Broms und Jods fiele auch beim Fluor Aequivalentgewicht und Volumgewicht (specifisches Gewicht) zusammen; da aber die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases noch nicht gekannt ist, so lässt sich dieses Volumenverhältniss nicht auf experimentellem Wege nachweisen.

Geschichtliches. Schon 1670 war Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittelst Flusspath 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.

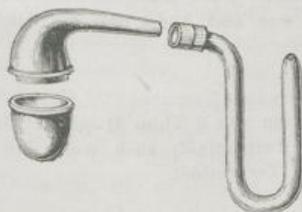
Chemische Technik und Experimente.

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. 115 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, das 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.

Um mittelst eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flusspath in die untere Hälfte der Retorte, übergiesst

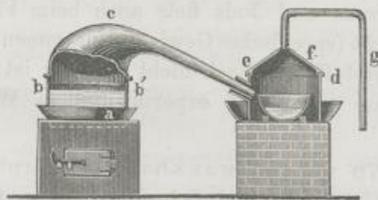
v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie.



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, umgibt 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 Flussssäure aus Bleiapparaten darstellen muss, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 116 abgebildeten Apparates von H. Briegleb, wird dieser Uebelstand ver-

Fig. 116.



mieden und man erhält chemisch-reine Flussssäure. *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 Bleikranz 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 adtröpfelnde 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.

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 eingätzt.

Apparat,
um Zeich-
nungen in
Glas zu
ätzen.

*) 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.

Symbol
Gewicht
wicht
Specif.

D
(siehe
greifen
auffall
bieten.
sollen,
gewö
Phosp

A
selbe
wachsg
Körper
mit de
Wird
einer f
etwa 2
det er
der Ph
zündet
phorsä
entzünd
durch
einem
unter
feiner
sehr fei
äussere
seiner
unter V
so meh
Brandw
tige Ei
bung b
W
bleiben

P h o s p h o r.

Symbol P. Aequivalentgewicht = 31. Atomgewicht P = 31. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes bei 1040° C., Wasserstoff = 1) PP = 62. Molekulargewicht PPPP = 124. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 4,294. Specif. Gewicht des festen: des gewöhnlichen 1,826; des rothen 2,10 (Wasser = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 68). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft kaum auffällender, 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 Waxes dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. 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. 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 zertheilt 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 böartige Eiterung übergehen. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeitlang leuchtend; der

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Er leuchtet im Dunkeln.

Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten des Phosphors ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt ($\varphi\omega\varsigma$, Licht, und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, 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 Ammonium; gegenwärtig giebt man ihm abermals eine andere Deutung, auf welche wir weiter unten (Ozon) eingehen werden.

Langsame
Verbrennung
des
Phosphors.

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, — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt“ (siehe Ozon).

Er ist ein
Ozoni-
sations-
mittel.

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.

Ertheilt der
Wasserstoff-
flamme
smaragd-
grüne Färbung
und ist
ein heftiges
Gift.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt der Phosphor eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

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, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über 300° C. erhitzt. 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.

Rother
Phosphor.

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 als der gewöhnliche, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher 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 nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden entzündet sich der rothe Phosphor mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion. Auch der rothe Phosphor kann krystallisirt erhalten werden und zwar durch anhaltendes Erhitzen auf 360° C. in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleeren zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei höherer Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in Krystallen aus. Dieselben stellen stark metallglänzende, schwarze, wenn dünn, gelbrothes Licht durchlassende Rhomboëder dar.

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 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

Schwarzer
Phosphor.

des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt.

Vorkommen.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht; wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsauren Salze, die in der Natur sehr verbreitet sind. Namentlich reichlich finden sie sich im Thierorganismus, in welchem die Knochen zu $\frac{2}{3}$ aus phosphorsauren Salzen bestehen.

Darstellung.

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. Durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder wird er gewöhnlich noch weiter gereinigt und hierauf in Stangenformen gegossen.

Anwendung.

Anwendung. Der Phosphor findet zur Bereitung der Streichzündhölzchen und als Rattengift Anwendung, ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Zur Darstellung mancher derselben, wie der Schwefelverbindungen 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.

Phosphor und Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Die ältere Theorie nahm drei Oxyde des Sauerstoffs an, sämmtlich von saurem Charakter, nämlich:

	P	O
PO = Unterphosphorige Säure	31	8
PO ₃ = Phosphorige Säure	31	24
PO ₅ = Phosphorsäure	31	40

Wir haben aber bereits S. 122 und später wiederholt ausführlich entwickelt, dass Säuren stets Wasserstoff enthalten und zwar ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff, der durch Metalle in den Salzen vertreten ist, obige Formeln geben daher nur den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung der Anhydride.

Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 71. Molekulargewicht = 142. Proc. Zusammensetzung:
Phosphor 44,44, Sauerstoff 55,56.

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 chemischen Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit Wasser beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Das Phosphorsäureanhydrid ist ziemlich leicht flüchtig und lässt sich schon bei der Hitze einer gewöhnlichen Weingeistlampe sublimiren.

Eigen-
schaften.

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.

Darstellung.

Phosphorsäuren.

Die Lehre von den Phosphorsäuren ist ziemlich verwickelter Natur und nirgends erscheint es so nöthig, Hypothese und Thatsache, wechselnde Theorien und bleibende factische Verhältnisse auseinanderzuhalten wie hier.

Phosphor-
säuren.

Fassen wir nun zunächst nur letztere ins Auge, so lehrt die Erfahrung Folgendes:

Wenn man Phosphor in Salpetersäure auflöst, wobei Oxydation desselben stattfindet und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt eine stark sauer schmeckende Flüssigkeit im Rückstande, aus welcher sich unter Umständen vier- und sechsseitige geschobene Prismen ausscheiden. Analysirt man diese Säure, so findet man sie der For-

Dreibasi-
sche Phos-
phorsäure.

mel: H_3PO_8 entsprechend zusammengesetzt und beobachtet bei weiterem Studium derselben, dass diese Säure drei Reihen von Salzen bilden kann, indem nämlich Salze derselben darstellbar sind, in welchen alle 3, solche, in welchen nur 2 und solche endlich, in welchen nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Metalle ersetzt erscheinen. Diese Säure nennt man

Dreibasische Phosphorsäure: H_3PO_8

Die Formel ihrer Salze ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen

. M_3PO_8 HM_2PO_5 H_2MPO_5 .

Diese selbe Säure kann durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser und auf mehrfache andere Weise erhalten werden.

Zweibasi-
sche Phos-
phorsäure.

Wird die dreibasische Säure über $200^\circ C$. erhitzt, so geht Wasser fort und man erhält eine syrupdicke sehr saure Flüssigkeit, welche eine constante Zusammensetzung besitzt und bei der Analyse Zahlen liefert, die zur Formel: H_2PO_7 führen. Diese Säure enthält nach dieser Formel, wie man sieht, nur 2 Aeq. Wasserstoff; sie liefert demgemäss nur zwei Reihen von Salzen, solche mit 2 und solche mit 1 Aeq. Metall. Man nennt diese Säure daher

Zweibasische Phosphorsäure: H_2PO_7

und ist die allgemeine Formel ihrer Salze, wenn man mit M ein beliebiges Metall bezeichnet

. M_2PO_7 $HMPO_7$.

Auch diese Säure kann auf andere Weise erhalten werden.

Einbasische
Phosphor-
säure.

Erhitzt man die zweibasische Säure bis zur schwachen Rothgluth, so geht abermals Wasser fort und es bleibt eine farblose, glas- oder eisähnliche Masse zurück. Dieselbe analysirt, erweist sich der Formel HPO_6 entsprechend zusammengesetzt, enthält demgemäss nur 1 Aeq. Wasserstoff und kann demnach nur eine Reihe von Salzen bilden. Diese Säure nennen wir daher

Einbasische Phosphorsäure: HPO_6 ,

und schreiben die allgemeine Formel

ihrer Salze MPO_6 .

Sowie wir die dreibasische Phosphorsäure durch Austritt von 1 Aeq. Wasser in die zweibasische und diese unter Austritt von abermals 1 Aeq. Wasser in die einbasische übergehen sehen, so beobachten wir umgekehrt, dass Phosphoranhydrid unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser sich in die einbasische Phosphorsäure, diese unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die zweibasische und letztere endlich unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die dreibasische Phosphorsäure verwandelt.

Alle diese Verhältnisse sind wohlconstatirte Thatsachen und es liegt in ihnen durchaus nichts Hypothetisches. Ebenso ist es Thatsache, dass die verschiedenen Arten der Phosphorsäuren, bei grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften im Allgemeinen, sich durch ihr Verhalten zu gewissen Reagentien nicht unwesentlich unterscheiden.

Wir haben bereits weiter oben die Gründe auseinandergesetzt, welche die Chemiker bestimmt haben, die Säuren als Verbindungen der sauren Oxyde: der Anhydride, mit Wasser anzusehen und demgemäss sogenannte wasserfreie Säuren und Säurehydrate zu unterscheiden. Diese Theorie, auf die Phosphorsäuren angewandt, liesse dieselben als Verbindungen des Phosphorsäureanhydrids: PO_5 mit 1, 2, und 3 Aeq. Hydratwasser erscheinen und es wären demgemäss die rationellen Formeln dieser Säuren:

Hydrat-
Theorie der
Phosphor-
säuren.

HO, PO_5	einbasische	Phosphorsäure
2HO, PO_5	zweibasische	"
3HO, PO_5	dreibasische	"

in welchen Formeln die HO, 2HO und 3HO ausdrücken, dass die Salze der einbasischen Phosphorsäure durch Vertretung von HO durch MO (M ein Metall), jene der zweibasischen durch Vertretung von 1 oder 2 HO durch 1 oder 2 MO, endlich die Salze der dreibasischen durch Vertretung von 1, 2 oder 3 HO durch 1, 2 oder 3 MO entstehen.

Es ist aber nur eine Hypothese, dass in den verschiedenen Phosphorsäuren die Verbindung PO_5 als solche mit Wasser noch als solchem verbunden sei und wengleich diese Annahme gerade bei den Phosphorsäuren, die grosse Aehnlichkeit derselben insofern sehr befriedigend erklärt, als eben in allen diesen Säuren dann dieselbe Verbindung, PO_5 , nur mit verschiedenen Mengen chemisch gebundenen Wassers wiederkehrt, so machen sich doch auch hier alle die Bedenken geltend, die wir bezüglich der Theorie im Allgemeinen S. 125 u. f. dargelegt haben.

Dieselbe ist
hypothetisch.

Die neuere Theorie nimmt in den verschiedenen Phosphorsäuren ein gemeinsames zusammengesetztes Radical PO_2 an, einen zusammengesetzten, sich wie ein Element verhaltenden Körper, aber es würde für Anfänger geradezu verwirrend sein, wollten wir diese Theorie hier entwickeln; es wird Zeit sein, dieselbe dann zu besprechen, wenn wir, wie es in der organischen Chemie der Fall ist, die Annahme sogenannter zusammengesetzter Radicale nicht mehr werden entbehren können. Hier ziehen wir es vor, uns der einfachen sogenannten empirischen Formeln zu bedienen.

a. Einbasische Phosphorsäure.

Metaphosphorsäure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75, Sauerstoff 60,00, Wasserstoff 1,25.

Eigen-
schaften.

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.

Salpeter-
saurer Silber
und Baryt be-
wirken
weisse
Fällung.
Albumin
wird gefällt.

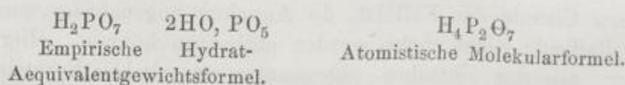
Die Auflösung der Salze der einbasischen Phosphorsäure, welche nur 1 Aeq. Metall enthalten, wird durch salpetersaures Silber und Barytwasser weiss gefällt und die Auflösung der Säure fällt Albumin. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie enthält zusammengebracht, verwandelt sich in die dreibasische H_3PO_8 , mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie die zweibasische $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die einbasische oder glasige Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wobei er unter starker Entwicklung 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.



Aequivalentgewicht = 89. Molekulargewicht = 178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83, Sauerstoff 62,93, Wasserstoff 2,24.

Eigen-
schaften.

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 Metall, die

andere ein Aequivalent Metall und ein Aequivalent Wasserstoff enthält. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, salpetersaures Silber einen weissen (Ag_2PO_7); 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 pyrophosphorsaurigen 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-phosphorsaurigen Natrium, Na_2PO_7 , erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleisalz daraus zweibasisch-phosphorsauriges Blei darstellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Darstellung.

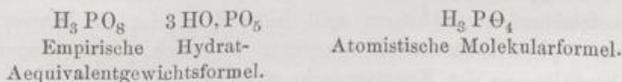


Der Ausgangspunkt für die Darstellung der zweibasischen Phosphorsäure ist hier die Darstellung des zweibasisch-phosphorsaurigen Natriums, welches man sehr leicht durch Glühen aus dem dreibasischen Salze, Na_2HPO_8 erhält, das dabei 1 Aeq. Wasser verliert, ohne selbes bei der Auflösung in Wasser wieder aufzunehmen: $\text{Na}_2\text{HPO}_8 = \text{Na}_2\text{PO}_7 + \text{HO}$.

Auch auf nassem Wege kann die dreibasische Phosphorsäure in zweibasische oder Pyrophosphorsäure verwandelt werden, nämlich durch Auflösen des dreibasischen phosphorsaurigen Silbers in überschüssiger wässriger dreibasischer Phosphorsäure und Erwärmen. Hierbei wird, zuerst nach der Formelgleichung: $2(\text{Ag}_3\text{PO}_8) + \text{H}_3\text{PO}_8 = 3(\text{Ag}_2\text{HPO}_8)$ das saure Silbersalz der dreibasischen Phosphorsäure gebildet und dieses verliert bei weiterer Einwirkung der Wärme und der Phosphorsäure, 1 Aeq. Wasser und geht in pyrophosphorsauriges Silber über.

c. Dreibasische Phosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63, Sauerstoff 65,31, Wasserstoff 3,06.

Eigenschaften. Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupconsistenz, 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 als 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 Silber erzeugt in ihren Salzen einen zeisig-gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in welchen die drei Wasserstoffäquivalente ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt sind.

Salpetersaures Silber giebt einen gelben Niederschlag, Barytwasser und Albumin keinen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure abgedampft, so geht zuerst chemisch nicht gebundenes Wasser fort und es bleibt dreibasische Phosphorsäure als syrupähnliche Flüssigkeit; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so verliert er durch Zersetzung 1 Aeq. Wasser und bildet dann zweibasische Phosphorsäure, gegläht verwandelt sich diese in einbasische unter abermaligem Austritt von 1 Aeq. Wasser. Das dritte Wasserstoffäquivalent 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 es 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 Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, gegläht, 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 phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem

Calcium, 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.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 82. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 37,81, Sauerstoff 58,53, Wasserstoff 3,66.

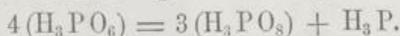
Anhydrid der phosphorigen Säure. Wasserfreie phosphorige Säure, PO_3 oder P_2O_3 . Diese Verbindung stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse dar von knoblauchähnlichem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Anhydrid der phosphorigen Säure.

Man erhält sie, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft im langsamen Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird.

Die phosphorige Säure ist eine farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, die durch vorsichtiges Verdunsten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie kein Wasser, sondern setzt sich in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel und giftig.



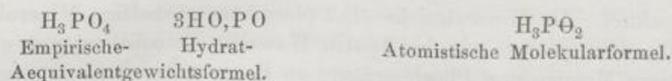
Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie ist giftig.

Sie ist, wie obige Formeln lehren, ebenfalls eine dreibasische Säure und ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in phosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung. Am einfachsten erhält man die phosphorige Säure durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser, wobei sich 3 Aeq. HCl und 1 Aeq. H_3PO_6 bilden: $(Cl_3P + 6HO = 3HCl + H_3PO_6)$. Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich phosphorige Säure, die in Tropfen abfließt und aufgesammelt werden kann.

Darstellung.

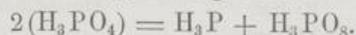
Unterphosphorige Säure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 66. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 46,97, Sauerstoff 48,48, Wasserstoff 4,85.

Eigen-
schaften.

Die unterphosphorige Säure ist nur als sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit bekannt, die beim Erhitzen in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird:



Sie ist
ebenfalls
ein sehr
kräftiges
Reductions-
mittel.

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, welches aus sehr vielen Metalloxyden regulinisches Metall ausscheidet, indem sie Sauerstoff aufnimmt.

Die unterphosphorigsauren Salze enthalten meist 1 Aequivalent Metall und 2 Aequivalente Wasserstoff. Beim Kochen mit Kaliumoxyd in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in dreibasisch-phosphorsaure Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz unter gleichzeitiger Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure und ihre Salze finden sich in der Natur nicht vor.

Chemische Technik und Experimente.

Experi-
mente mit
Phosphor.

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

1. Destillation des Phosphors. Dieselbe wird in dem beistehenden Apparate Fig. 117 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 Sicherheits-

röhre. — 2. Verbrennung des Phosphors. Sie wird zweckmässig auf einem Porcellanteller 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. 118). 3. Entzündung des

Fig. 117.

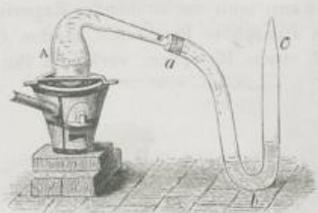
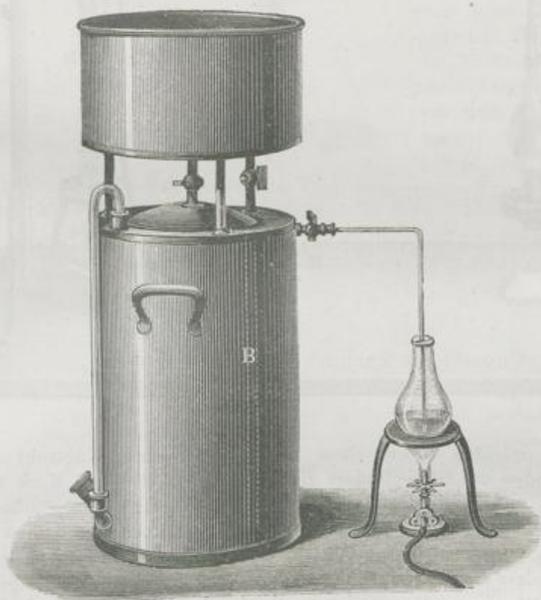


Fig. 118



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 Schmelzen des Phosphors und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 119).

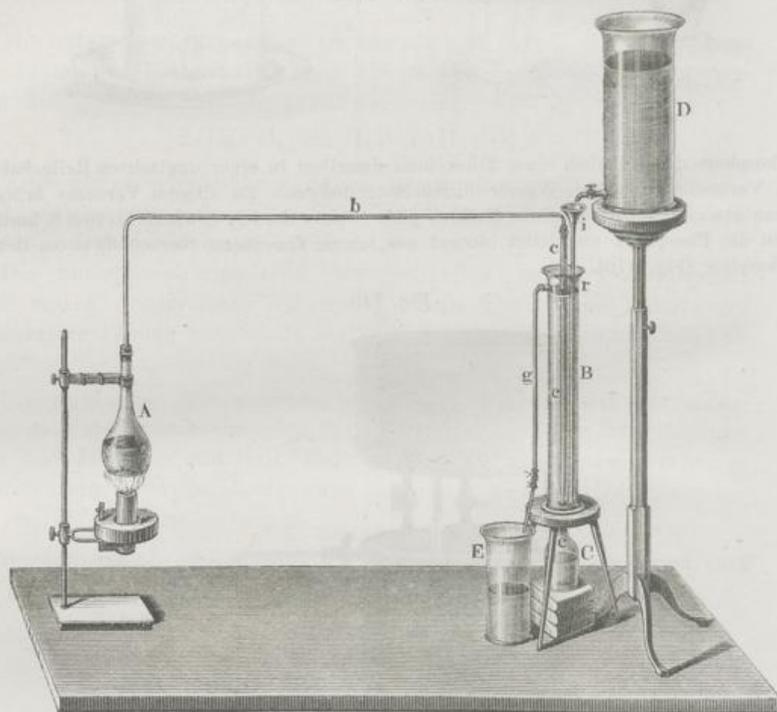
Fig. 119.



Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulcanisirten 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. 221 beschriebene und

Fig. 106 ab gebildete 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, 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. 120, bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit

Fig. 120.

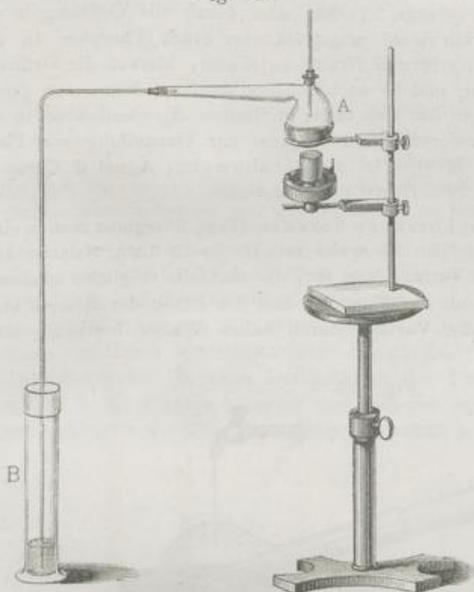


Darstellung
von amor-
phem Phos-
phor.

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, 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 Dämpfe 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 (Mitscherlich's Verfahren). Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 121.

Fig. 121.



In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter rechten Winkel gebogen ist und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter 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 amorphem Phosphor verwandelt.

Zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids verwendet man entweder den

Fig. 122.



Apparat Fig. 118, oder den folgenden (Fig. 122).

Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

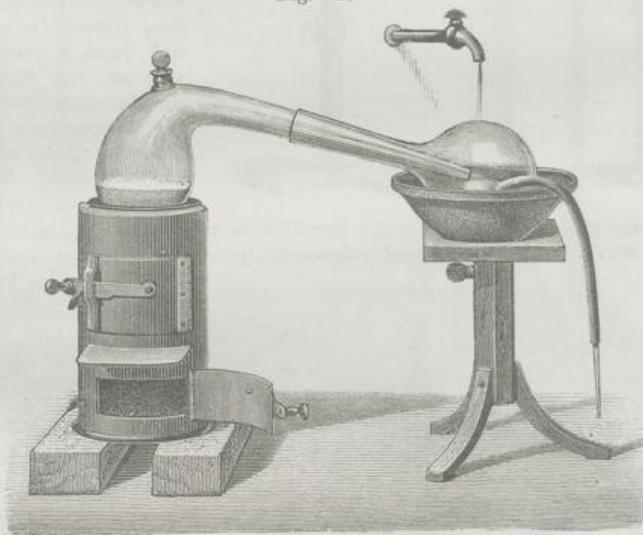
Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *ab*, welches an beiden Enden offen ist und an dessen unterem Ende *b* mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* 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 rechtwinkeliges 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 von Anhydrid gewinnen, das sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt. Ein sehr zweckmässiger Apparat zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid in grösseren Mengen ist von Grabowsky, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVI. S. 119, beschrieben und abgebildet.

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 specif. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll und erwärmt gelinde mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 123.

Fig. 123.



Ist die meiste Flüssigkeit überdestillirt und der Phosphor noch nicht vollständig gelöst, so giesst man das Destillat in die Retorte zurück und destillirt 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 Salpetersäure, in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich durch Zutropfen 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

Salpetersäuredämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre Fig. 124 und verbindet das Ende *b* derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man

Darstellung wasserfreier phosphoriger Säure.

Fig. 124.



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 oberen Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich und verbrennt zu Phosphorsäure.

Um flüssige phosphorige Säure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *ab*, welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen (Fig. 125), 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. 125 und 126.

Darstellung wasserhaltiger phosphoriger Säure.

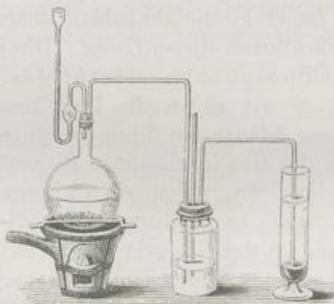
Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter und löst sich in dem Wasser auf. Die Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs und verhüten die zu starke Er-

Fig. 127.

Fig. 125.



Fig. 126 .



hitzung, 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. 127, 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.

Phosphor und Wasserstoff.

Phosphor
und Was-
serstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen.
Diese Verbindungen sind:

	H	P
H P_2 = Fester Phosphorwasserstoff	1	: 62
$\text{H}_2 \text{P}$ = Flüssiger Phosphorwasserstoff	2	: 31
$\text{H}_3 \text{P}$ = Phosphorwasserstoffgas	3	: 31

Phosphorwasserstoffgas.

 $\text{H}_2 \text{P}$

Aequivalentgewichtsformel.

 $\text{H}_3 \text{P}$

Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 17. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 1,178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43; Wasserstoff 8,57.

Eigen-
schaften.Selbstentzündliches
und nicht
selbstentzündliches
Gas.Die Selbstentzündlichkeit
rührt von
einer ge-
ringern Bei-
mischung
des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

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 erzeugen 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, $\text{H}_2 \text{P}$, beigemischt 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, H_3P , ein Aequivalent H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf mit dem übrigen Gase mengt und dasselbe entzündlich macht.

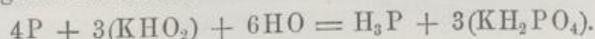
Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

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 besitzt im Allgemeinen weder saure noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur allein in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak: H_3N 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. 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 irgend welche 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:



Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nichtselbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger, oder unterphosphoriger Säure, bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behand-

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Vorkommen.

Darstellung.

lung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt.

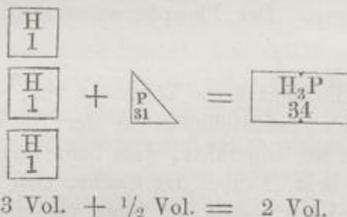
Das durch Erhitzen von Phosphor mit Kali oder Kalk dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemischt.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Letzterer nimmt nun allein einen grösseren Raum ein, als vor der Zersetzung das Phosphorwasserstoffgas selbst. Sein Volumen beträgt $1\frac{1}{2}$ Vol. von 1 Vol. des Gases. Hieraus, so wie aus der Gewichtsanalyse des Gases, welche ergibt, dass im Phosphorwasserstoffgase 31 Gew.-Thle. Phosphor mit 3 Gew.-Thln. Wasserstoff verbunden sind, schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben

	$1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff	.	1,5	Gewthle.
und	$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphor	.	15,5	" "
	1 Vol. H_3P	.	17	Gewthle.

enthalten sind, womit auch die durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichte gut übereinstimmen. 2 Vol. des Gases entstehen demnach durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, was wir graphisch räumlich und gewichtlich wie folgt versinnlichen:



In dieser volumetrischen Zusammensetzung zeigt sich eine Abweichung von dem sonst so analogen Ammoniak insofern, als in letzterem 3 Vol. H mit 1 Vol. N sich zu 2 Vol. condensiren und das Aequivalent- und Volumgewicht beim Stickstoff zusammenfallen, während beim Phosphor das Aequivalentgewicht ein halbes Volumen repräsentirt, wie wir dies, nach A. W. Hofmann's Vorgang, durch das Halbquadrat versinnlichen.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34; Wasserstoff 6,66.

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 Rauches verbrennend. In Terpentinöl und Alkohol wie es scheint löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend.

Eigenschaften.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nichtseltentzündliches): $5(H_2P) = 3(H_3P) + HP_2$. 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. Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf H_3P . Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung:

Darstellung



Fester Phosphorwasserstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 89,42; Wasserstoff 1,58.

Frisch bereitet, schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder von schwachem Phosphorgeruch (wenn nicht ganz rein), schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener 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 Ex-

Eigenschaften.

plosion durch oxydirende Agentien. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwicklung 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.

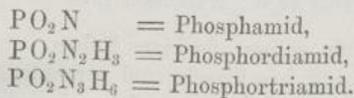
Was man bisher für PN_2 gehalten, ist wahrscheinlich PN_2H .

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.

Darstellung.

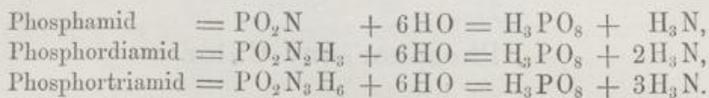
Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von Fünffach-Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak und nachheriges Ausziehen der Masse mit einer Säure, um den gebildeten phosphorsauren Kalk zu entfernen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxchlorid 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:



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 andererseits 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:

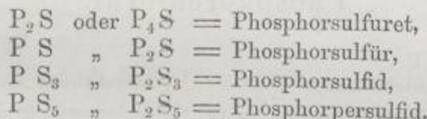


Phosphor und Schwefel.

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 als 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 bekannten Verbindungen sind:



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.

P S = Phosphorsulfür. Ebenfalls sehr leicht entzündliche Flüssigkeit; kann aber auch in einer allotropischen, festen rothen Modification erhalten werden, die dem rothen Phosphor zu entsprechen scheint.

P S_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.

P S_5 = Phosphorpersulfid. Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Ge-

menge 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:

	Cl	P
Cl_3P = Phosphorchlorür . . .	106,5	31
Cl_5P = Phosphorchlorid . . .	177,5	31.

Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

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.

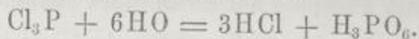
Ausserdem gehört hierher das Phosphoroxychlorid, PCl_3O_2 und das Phosphorsulfochlorid, PCl_3S_2 .

Phosphorchlorür.

Cl_3P	Cl_3P
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalent- und Molekulargewicht = 137,5. Volumgewicht des Dampfes (specif. Gewicht Wasserstoff = 1) 68,75 berechnet. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 4,764, gefunden 4,742. Specif. Gewicht des liquiden 1,45 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22,5; Chlor 77,5.	

Eigenschaften.

Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 78° C. siedend und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:



Darstellung.

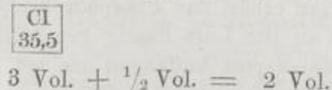
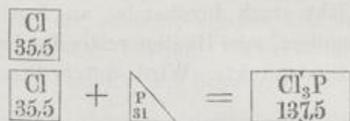
Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Gewichtsanalyse des Phosphorchlorürs und dem specifischen Gewichte des Dampfes desselben ergibt sich, dass 1 Vol. des Dampfes

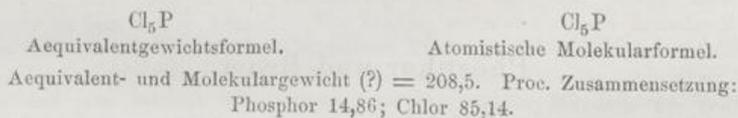
$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf . . .	15,5 Gewthle.
$1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas . . .	53,25 "
1 Vol. Cl_3P	68,75 Gewthle.

enthält, oder es vereinigen sich $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Phosphorchlorür, graphisch:

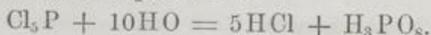


Das Volumen- und Verdichtungsverhältniss ist demnach hier genau dasselbe wie beim Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorchlorid.



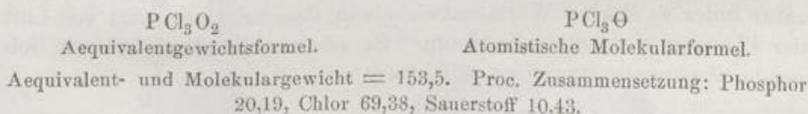
Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei 148°C . siedend und bei derselben Temperatur ungefähr schmelzend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure: Eigen-schaften.



Das Phosphorchlorid erhält man, wenn man in Phosphorchlorür Chlorgas bis zur Sättigung einleitet.

Die volumetrische Zusammensetzung des Phosphorchloriddampfes ist nicht mit Sicherheit bekannt, da das Phosphorchlorid nicht unzersetzt zu verdampfen scheint, sondern die Erscheinung der Dissociation darbietet, indem es in Phosphorchlorürdampf und Chlorgas zerfällt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen. Volumen-verhält-nisse.

Phosphoroxchlorid.



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 ver- Eigen-schaften.

treten sind, oder als Phosphorsäureanhydrid, in dem 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind.

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.

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 es durch Einwirkung von Borsäure oder gewisser organischer Stoffe, wie z. B. der Oxalsäure auf Phosphorchlorid.

Phosphorsulfochlorid.

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. Gewicht. Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Phosphor und Brom.

Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.

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:

	Br	O	P
Br_3P = Phosphorbromür . . .	240		: 31
Br_5P = Phosphorbromid . . .	400		: 31
$\text{Br}_3\text{O}_2\text{P}$ = Phosphoroxybromid . . .	240 + 16		: 31 = 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 Wärmeentwicklung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann. Es scheinen die Verbindungen folgender Zusammensetzung zu existiren:

Jodverbindungen des Phosphors.

	J	P
J_2P = Phosphorjodür	254	: 31
J_3P = Phosphorjodid	381	: 31
J_5P = Phosphorperjodid	635	: 31

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.

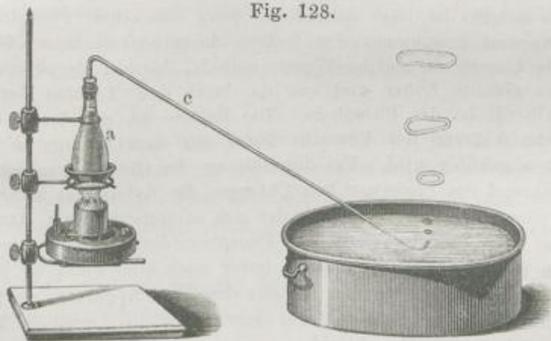
Chemische Technik und Experimente.

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 $\frac{3}{4}$ 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 Gasentwicklung 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. 128 versinnlicht das Experiment.

Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Fig. 128.



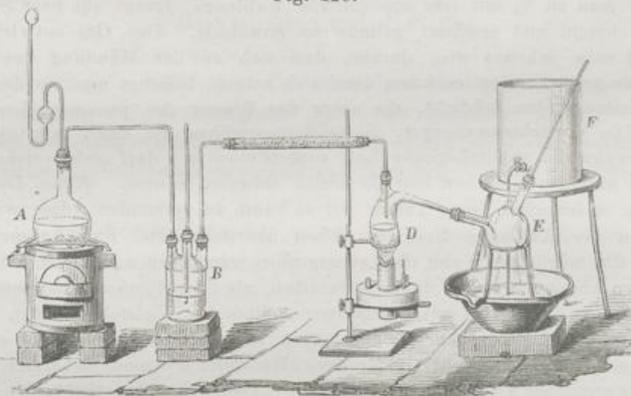
Von der Bildung des selbstentzündlichen und nichtselbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Phosphorcalcium und Phosphorkupfer wird bei diesen Verbindungen die Rede sein.

Um zu zeigen, dass nichtselbstentzündliches 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 nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen 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. 129.

Fig. 129.



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, leitet 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.

A r s e n.

Symb. As. Aequivalentgewicht = 75. Atomgewicht As = 75. Volumgewicht (specifisches Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) As As = 156. Specifisches Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 10,338. Molekulargewicht As As As As = 300. Specifisches Gewicht des festen (Wasser = 1) 5,63.

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.

Eigen-
schaften.

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 unterchlorigsurem Natrium erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Im Chlorgas 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 Entwicklung 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
Verbindun-
gen sind
heftige
Gifte.

Das in den Handel kommende Arsen führt folgende Bezeichnungen: Arsenik, Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, Fliegenstein, Cobaltum.

Es ist wichtig, dies zu wissen, da wegen dieser usuellen Namen unter Umständen Verwechslungen mit Kobalt und seinen Verbindungen möglich sind.

Vorkommen.

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 bereite 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.

Gewinnung.

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, $\text{FeAs, FeS}_2 = \text{As} + 2 \text{FeS}$. Im Kleinen 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 Anhydride darstellen, nämlich:

	Arsen	Sauerstoff
$\text{AsO}_3 = \text{Arsenige Säure}$	75	: 24
$\text{AsO}_5 = \text{Arsensäure}$	75	: 40

Diese beiden Säuren sind den Anhydriden der phosphorigen und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt. Da nun auch Salze der entsprechenden Säuren 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 findet es trotz seiner sonstigen, mit denen der Metalle übereinkommenden Eigenschaften, neben dem Phosphor den passendsten Platz.

Arsenige Säure.

Syn. Anhydrid der arsenigen Säure. Weisser Arsenik, Arsenik, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch, Rattengift.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 99. Molekulargewicht = 198. Proc. Zusammensetzung: Arsen 75,75; Sauerstoff 24,25. Specif. Gewicht der krystallisirten: 3,63, der amorphen: 3,7 bis 3,8.

Die sogenannte 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. 130, ein Sublimat von kleinen glänzenden Kryställchen von arseniger Säure.

Eigen-
schaften.

Fig. 130.



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 spezifisches Gewicht als die krystallisirte 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 kalt-gesättigte Lösung derselben enthält nicht mehr wie $\frac{1}{20}$ 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 als die krystallisirte. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser ist die arsenige Säure leichter löslich als in reinem. Die glasartige Säure, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modification ab und es ist dabei im Dunkeln lebhaft Lichtentwicklung zu beobachten. In Alkalien löst sich die arsenige Säure als Salz mit Leichtigkeit auf.

Die wässrige Auflösung der arsenigen Säure, die eigentliche Säure oder das Hydrat: H_3AsO_3 oder $3H_2O, AsO_3$ enthaltend, welche aber für sich nicht, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaction.

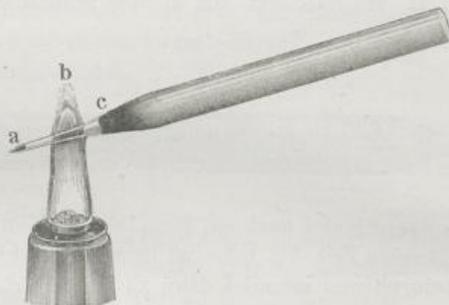
Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten und zugleich zum Giftmorde am häufigsten angewandten 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. 131, ein oder ein paar kleine Körnchen arseniger Säure, *a*, schiebt

Fig. 131.



darüber ein Kohlesplittchen, *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 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.

Vorkommen. Die arsenige Säure findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüthe. Vorkommen.

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. Darstellung.

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.

A r s e n s ä u r e .

Syn. Arseniksäure. Arsensäureanhydrid.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 115. Molekulargewicht = 230. Proc. Zusammensetzung: Arsen 65,22; Sauerstoff 34,78. Specif. Gewicht 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 der eigentlichen Säure, des Hydrates: H_3AsO_5 oder $3\text{HO}, \text{AsO}_5$ ab, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. 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. sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffäquivalente; 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 Salpetersäure 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.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalent- und Molekulargewicht = 78. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 39; specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,702, gefunden 2,69. Proc. Zusammensetzung: Arsen 95,69; Wasserstoff 4,31.

Arsenwasserstoffgas.

Farbloses, coërcibles, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und ausserordentlich giftiges Gas von 2,69 specif. Gewicht. Bei -30°C . und unter starkem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbar.

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 spiegeln-der Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel, ab.

Von Chlorgas wird das Arsenwasserstoffgas augenblicklich zersetzt und in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, scheidet es

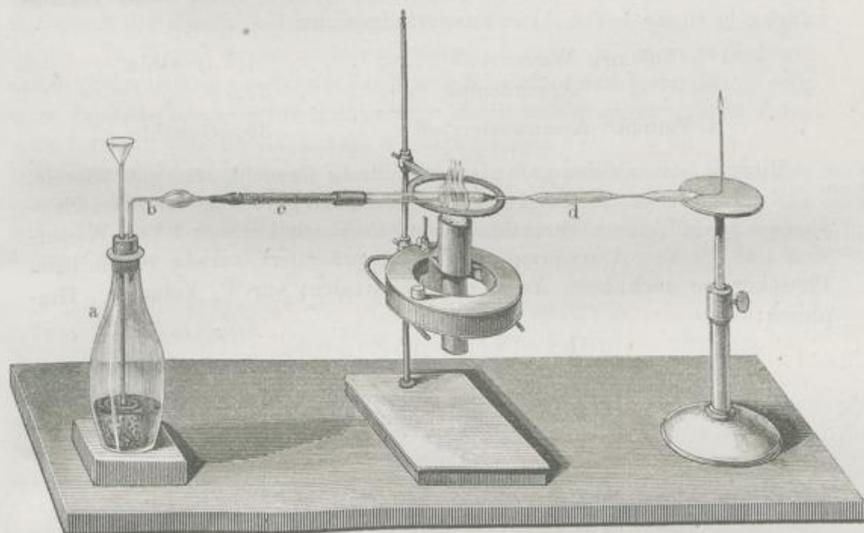
daraus metallisches Silber ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser, das Arsen zu arseniger Säure oxydirt.

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. 132 abgebildete.

Marsh'scher Apparat.

Fig. 132.



a ist ein Kolben, in welchem sich Zink und Wasser befindet, *bc* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an verschiedenen Stellen verjüngte Glasröhre: die sogenannte Reductionsröhre, die in eine offene aufrecht stehende Spitze mündet.

Gießt man durch die Trichterröhre in den Kolben reine Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwicklung 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 Arsensäureverbindung 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 dergleichen, so schlagen sich darauf braunschwarze glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

Erhitzt man ferner einen Theil der Reductionsröhre, wie die Abbildung zeigt, mittelst einer doppelten Weingeist- oder Gaslampe zum Glühen, so bildet sich vor der erhitzten Stelle der Röhre ein Arsen- spiegel. Diese Methode ist so empfindlich, dass wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

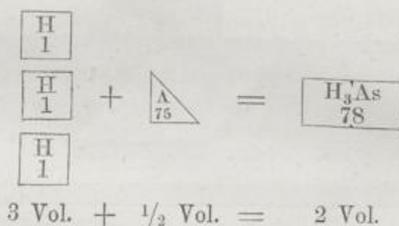
Volumetri-
sche Zusam-
mensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. 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 Vol. Arsenwasserstoffgas aus:

$1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff	1,5 Gewthle.
$\frac{1}{4}$ „ Arsendampf	37,5 „
1 Volumen Arsenwasserstoff		39 Gewthle.

Hiermit stimmt das gefundene specifische Gewicht sehr gut überein.

Zwei Volumina des Gases entstehen demnach gerade so wie beim Phosphorwasserstoff, durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf und es repräsentirt gerade so wie beim Phosphor, so auch beim Arsen das Aequivalent nur $\frac{1}{2}$ Volumen. Graphisch:



Arsen und Schwefel.

Arsen-
sulfide.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in mehreren Verhältnissen. Die bisher gekannten dieser Verbindungen sind folgende:

- AsS₂ = Zweifach-Schwefelarsen,
- AsS₃ = Dreifach-Schwefelarsen,
- AsS₅ = Fünffach-Schwefelarsen.

Alle diese Verbindungen, deren Formeln wohl auch verdoppelt werden, verbinden sich mit basischen Schwefelmetallen zu wohl charakterisirten Sulfosalzen. Sie sind alle starke Sulfosäuren.

Zweifach-Schwefelarsen.

Syn. Realgar, Arsensulfür, rothes Schwefelarsen.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 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.

Eigenschaften.

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.

Das Realgar dient zur Bereitung des Weissfeuers.

Dreifach-Schwefelarsen.

Syn. Auripigment, Opperment, Rauschgelb, Arsensulfid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 123. Molekulargewicht = 246. Proc. Zusammensetzung: Arsen 60,97; Schwefel 39,03.

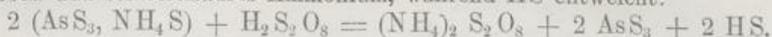
Auch diese Verbindung kommt im Mineralreiche in blättrigen, glänzenden Massen von sehr schön gelber Farbe als Auripigment vor und kann durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile und durch Fällung einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das 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

Eigenschaften.

sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger und arseniger Säure.

Auripigment ist eine Sulfosäure und

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 Ammonium, während HS entweicht:



Auch in kaustischen Alkalien ist das Dreifach-Schwefelarsen löslich.

wird als Malerfarbe benutzt.

Das fabrikmässig dargestellte Auripigment enthält stets arsenige Säure und wird als Malerfarbe benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen.

Syn. Arsenpersulfid, Arseniksulfid.



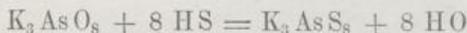
Aequivalentgewichtsformel.



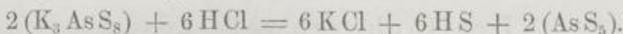
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 155. Molekulargewicht = 310. Proc. Zusammensetzung: Arsen 48,38; Schwefel 51,62.

Diese der Arsensäure correspondirende Verbindung erhält man durch Sättigen von arsensaurem Kalium mit Schwefelwasserstoffgas, wobei das arsensaure Kalium in Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelkalium übergeführt wird:



und Fällung der Lösung des letzteren durch Chlorwasserstoffsäure:



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 Sulfide des Arsens werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda reducirt. Die Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens beruht darauf.

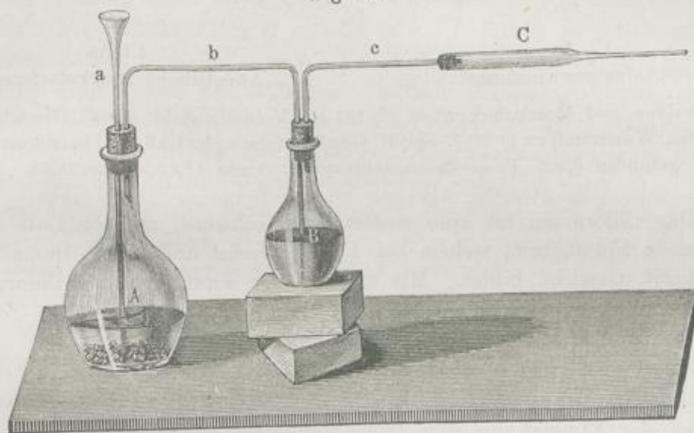
Die Eigenschaften des Fünffach-Schwefelarsens sind denen des Dreifach-Schwefelarsens sehr ähnlich.

Es findet keine Anwendung.

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. 133.

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlensäuregas entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch concentrirte Schwefelsäure

Fig. 133.



streicht, getrocknet und gelangt von hier in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 134 besonders abgebildet ist. Bei *dc* befindet sich das

Fig. 134.



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 Arsen Spiegel, 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.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 181,5. Volumgewicht specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 90,7. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 6,27, gefunden 6,30. Proc. Zusammensetzung: Arsen 41,32; Chlor 58,68.

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:



Es ist sehr giftig.

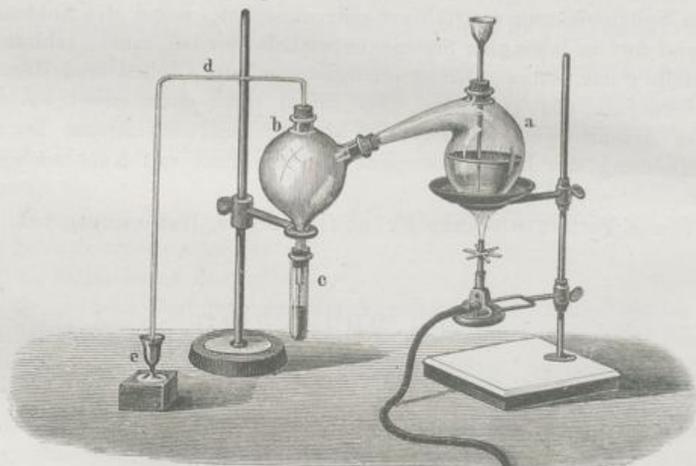
Das Chlorarsen entsteht beim Verbrennen des Arsens im Chlorgas und bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf arsenige oder Arsen-säure, endlich bildet es sich, wenn arsenhaltige Substanzen mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium behandelt werden, oder wenn man arsenige Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium, oder mit rauchender Salzsäure erhitzt.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Auf letzterer Bildungsweise beruht eine Methode zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen: das Fyfe'sche oder Schneider'sche Verfahren.

Es dient dazu der in Fig. 135 abgebildete Apparat.

Fig. 135.



a ist eine Retorte, in der sich Kochsalz und die Arsenik enthaltende Substanz befindet; durch die Trichterröhre wird die Schwefelsäure 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 nicht zu fettreichen organischen Stoffen, Speisen, Getränken etc. vermischt ist, die man bei diesem Verfahren vorher zu zerstören nicht nöthig hat.

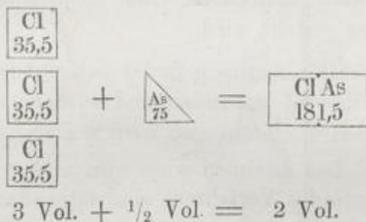
Volumetrische Zusammensetzung. Ein Volumen Arsenchlorürdampf enthält:

$\frac{1}{4}$ Vol. Arsendampf	37,5	Gewthle.
$1\frac{1}{2}$ „ Chlorgas	53,25	„
<hr/>		
1 Vol. Arsenchlorür	90,75	Gewthle.

Volumen-
verhält-
nisse.

Das direct gefundene spezifische Gewicht stimmt damit sehr gut.

Es vereinigen sich demnach $\frac{1}{2}$ Volumen Arsendampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Arsenchlorürdampf und es ist die volumetrische Zusammensetzung des letzteren, analog und proportional jener des Phosphorwasserstoffs und Phosphorchlorürs und jener des Arsenwasserstoffs, wie nachstehende graphische Darstellung versinnlicht.



J o d a r s e n .

Das dem Chlorarsen proportionale Jodarsen: $J_3 \text{As}$ ist eine feste, Jodarsen. ziegelrothe Masse von krystallinischer Beschaffenheit.

A n t i m o n .

Syn. Spiessglanz.

Symb. Sb. Aequivalentgewicht = 122. Atomgewicht Sb = 122. Volumen- und Molekulargewicht unbekannt. Specif. Gewicht 6,7.

Eigen-
schaften.

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^oC. und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboedern. 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 Antimonensäure, 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.

Vorkom-
men.

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.

Gewinnung.

Gewinnung. Das Antimon wird hüttenmännisch dargestellt. Die wesentlichen Momente des Verfahrens sind folgende:

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 zusammenschmolzen, wobei sich das Antimon als Regulus ausscheidet.

Das käufli-
che Antimon
ist arsen-
haltig.

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.

Von Arsen befreit man das käufliche Antimon durch Schmelzen mit $\frac{1}{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium 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 schwefelsauren Natrium 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.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Man nimmt zwei eigenthümliche Oxydationsstufen des Antimons an. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Antimon	Sauerstoff
$\text{SbO}_3 = \text{Antimonoxyd}$	122	: 24
$\text{SbO}_5 = \text{Antimonsäureanhydrid}$. .	122	: 40.

Das erste dieser Oxyde ist eine schwache Base, das zweite ein Anhydrid. 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: $\text{SbO}_3, \text{SbO}_5 = 2(\text{SbO}_4)$, fast allgemein betrachtet.

Antimonoxyd.

Syn. Antimonige Säure. Anhydrid der antimonigen Säure.

SbO_3	Sb_2O_5
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 146.	Molekulargewicht = 292.
Proc. Zusammensetzung: Antimon 83,56; Sauerstoff 16,44.	

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 Natrium 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.

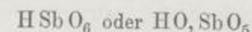
Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermaassen als Säure und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen sind giftig und wirken brechenerregend.

Das Antimonoxyd und seine Salze wirken bei innerlichem Gebrauche brechen-erregend.

Antimonsäure.

Syn. Metantimonsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 171. Molekulargewicht = 171. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 0,58; Antimon 71,34; Sauerstoff 28,08.

Eigen-schaften.

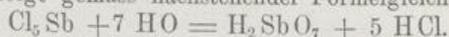
Man erhält diese Säure durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure oder Königswasser, wobei das Antimon sich in ein weisses Pulver verwandelt, welches in Wasser kaum spurenweise löslich ist, aber Lackmus röthet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel HSbO_6 oder HSbO_3 . Man betrachtet diesen Körper als eine einbasische Säure: Metantimonsäure, welche sich zur eigentlichen für sich nicht bekannten Antimonsäure: H_3SbO_8 , oder 3HO, SbO_5 , so verhält, wie die Metaphosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure.

Antimon-säure-anhydrid.

Erhitzt verliert die Metantimonsäure 1 Aequivalent Wasser leicht und verwandelt sich in Antimonsäureanhydrid: SbO_5 oder Sb_2O_5 , welches ein blass citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt, in Wasser und Säuren ebenfalls nicht oder nur schwierig löslich. Geglüht entwickelt es Sauerstoffgas und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd, ein weisses, unsmelzbares Pulver.

Durch Behandlung von Antimonchlorid mit Wasser erhält man einen

weissen Niederschlag, welcher ebenfalls als Metantimonsäure bezeichnet wurde, nun aber auch wohl Pyroantimonsäure genannt wird. In der That stimmt seine Zusammensetzung mit jener der Pyrophosphorsäure überein und wird durch die Formeln H_2SbO_7 oder $H_4Sb_2O_7$ ausgedrückt. Seine Bildung erfolgt gemäss nachstehender Formelgleichung:



Die Säure ist nach der Formel H_2SbO_7 zweibasisch und in der That ist das Kaliumsalz, K_2SbO_7 , darstellbar, durch viel Wasser wird es aber in freies Kali und saures pyroantimonsaures Kalium, $HKSbO_7$, zerlegt. Auch diese Säure geht beim Erhitzen unter Wasseraustritt in Antimonsäureanhydrid über.

Alle diese Verhältnisse sind aber noch nicht genügend festgestellt.

Antimon und Wasserstoff.

Es ist eine Verbindung des Antimons mit Wasserstoff bekannt, welche die grösste Analogie mit dem Arsenwasserstoffgas darbietet, das

Antimonwasserstoffgas.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 125. Volumgewicht unbekannt. Proc. Zusammensetzung: Antimon 97,60; Wasserstoff 2,40.

Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, angezündet, mit grünlich-weisser Flamme, aus der sich ein weisser Rauch erhebt, verbrennend.

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 neben viel Wasserstoff 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 Silber geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber, Ag_3Sb , aus. Reiner und concentrirter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Antimonwasserstoffgas durch

Pyroantimonsäure.

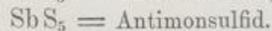
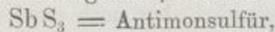
Analogien desselben mit dem Arsenwasserstoffgas.

Behandlung von Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür, aber ganz rein konnte es bisher nicht gewonnen werden und daher ist auch sein Volumgewicht und seine volumetrische Zusammensetzung unbekannt. Der Analogie nach zu schliessen, wäre letztere mit jener des Arsenwasserstoffs übereinstimmend.

Antimon und Schwefel.

Die Schwefelverbindungen des Antimons sind ebenfalls Sulfosäuren.

Auch die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind seinen Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:



Beide Verbindungen sind Sulfosäuren und lösen sich als Sulfosalze in Schwefelalkalien auf. Ihre Formeln werden gegenwärtig häufig verdoppelt geschrieben.

Antimonsulfür.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 170. Molekulargewicht = 340. 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 Antimonerglanz 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 Electricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Electricität leitet.

Spiessglanzglas.

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 $\text{SbO}_3, 2 \text{SbS}_3$ zusammengesetzt vor.

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.

Hepar,
Crocus
Antimonii.

Mineral-
kermes.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwicklung 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.

Schwefel-
antimon-
haltige
Mineralien.

So kommt es mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit vor, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrikenit, ferner als dunkles Rothgültigerz, Schwarzgültigerz und Miargyrit.

Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz. 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 Fahlzerze.

Antimonsulfid.

Syn. Fünffach-Schwefelantimon. Goldschwefel. *Sulfur auratum*.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 202. Molekulargewicht = 404. 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 ($\text{SbS}_5, 3\text{NaS}$ oder Na_3SbS_8) mit einer Säure, als schön orangerotheres Pulver ($\text{SbS}_5, 3\text{NaS} + 3\text{HCl} = \text{SbS}_5 + 3\text{HS} + 3\text{NaCl}$). Beim Erhitzen zerfällt das Antimonsulfid in Schwefel und Antimonsulfür. Seine übrigen Eigenschaften sind denen des Antimonsulfürs analog.

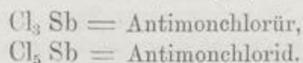
Eigen-
schaften.

Gold-
schwefel.
Sulfur
auratum
Antimonii.

Das Antimonsulfid ist ein vielfach angewendetes Arzneimittel. Es führt in der Medicin und Pharmacie den Namen Goldschwefel oder *Sulfur auratum Antimonii*. Es ist eine wohl charakterisirte Sulfosäure und verbindet sich mit Sulfbasen zu Sulfosalzen.

Antimon und Chlor.

Man unterscheidet zwei den Oxyden proportionale Verbindungen:



Antimonchlorür.

$\text{Cl}_3 \text{Sb}$	$\text{Cl}_3 \text{Sb}$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalent- und Molekulargewicht = 228,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 53,39; Chlor 46,61.	

Antimon-
chlorür
führte bei
den älteren
Chemikern
die Bezeich-
nung An-
timonbutter:
Butyrum
Antimonii.

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.

Algaroth-
pulver.

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 mit Antimonchlorür ist. Seine Formel ist: $\text{Cl}_3 \text{Sb}, 5 \text{SbO}_3$. 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 An-
timon-
chlorür ist
ein in der
Chirurgie
angewand-
tes Aetz-
mittel.

Das Antimonchlorür wirkt sehr ätzend, man wendet es daher in der Medicin als Aetzmittel und seine Auflösung zum Bronziren 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.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 299,5. Proc. Zusammensetzung: Antimon 40,41; Chlor 59,59.

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 Pyroantimonsäure (vergl. weiter oben S. 287).

Antimonchlorid.

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.

B o r .

Symbol B. Aequivalentgewicht = 11. Atomgewicht B = 11 (hypothetisch).
Specif. Gewicht 2,68.

Das Bor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar. Man kann es nämlich in zwei von einander nicht unwesentlich verschiedenen Zuständen erhalten: als krystallisirtes und als amorphes Bor.

Bietet ein prägnantes Beispiel der Allotropie dar.

1. Krystallisirtes Bor. Es ist noch nicht gelungen, das krystallisirte Bor vollkommen chemisch rein zu erhalten. So wie man es bisher erhielt, bildet es bald dunkelgranatrothe, bald honiggelbe oder lichte-hyacinthrothe, 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 als die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant gleich. Das krystallisirte Bor widersteht bei stärkstem 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. Ebenso wenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlen-sauren 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 Chlor 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, beigemischt 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.

Amorphes
Bor.

2. Amorphes Bor. Hell chokoladefarbenes 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 Bor selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, sich nur oberflächlich oxydirt. 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.

Unter der Bezeichnung: graphitartiges Bor, wurde früher eine dritte allotropische Modification des Bors beschrieben, graphitähnliche, hexagonale zuweilen etwas röthliche Blättchen vom Glanze des Diamants, aber vollkommen undurchsichtig, welche sich aber bei einer späteren genaueren Untersuchung als eine Verbindung von Bor mit Aluminium ergab.

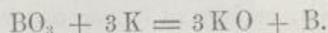
Vorkom-
men.

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 mit einer Mischung von Salpetersäure und Flusssäure behandelt, um Aluminium, Eisen und Silicium zu entfernen. Dabei erhält man meist etwas Boraluminium (graphitartiges Bor). 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 amor-

Die 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:



Geschichtliches. Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy Geschichtliches. in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten.

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 dem Borsäureanhydrid die Formeln BO_2 , BO_3 und B_2O_6 gegeben. Bor und Sauerstoff.

Borsäure.

H_3BO_3 oder $3\text{HO}, \text{BO}_3$
Aequivalentgewichtsformel.

H_3BoO_3
Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 62. Procentische Zusammensetzung:
Bor 17,74; Sauerstoff 77,42; Wasserstoff 4,84.

Nach obiger Formel wäre die Borsäure eine dreibasische Säure und enthielte drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffäquivalente, allein gegen die Richtigkeit derselben machen sich allerlei Bedenken geltend. Die Säure von dieser Zusammensetzung verliert nämlich schon durch anhaltendes Erwärmen auf 80° C. Wasser und zwar 2 Aeq., so dass es scheint, als ob dieses als solches, nämlich als Krystallwasser, in der Säure enthalten wäre. Nimmt man dies an, so wäre die Formel der Borsäure $\text{HBO}_4 + 2 \text{aq.}$ und sie daher einbasisch; da sie aber erfahrungsgemäss zwei Reihen von Salzen bildet, so kann auch diese Formel nicht die richtige sein und müsste jedenfalls verdoppelt und daher $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_8 + 4 \text{aq.}$ geschrieben werden. Andererseits aber sprechen wieder gewisse Erfahrungen für die dreibasische Natur der Säure.

Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelfartige Krystalle dar, von schwach bitterlichem Geschmack. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, verliert schon anhaltend auf 80° C. erhitzt 2 Aeq. Wasser, bei 160° C. schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, verliert bei noch stärkerem Erhitzen abermals Wasser und verwandelt sich in Anhydrid oder wasserfreie Eigenschaften.

Borsäure-
anhydrid.

Borsäure: $H_3BO_6 - 2HO = HBO_4$; $2H_2BO_4 - 2HO = B_2O_6$.
Das Borsäureanhydrid, B_2O_6 , ein farbloses durchsichtiges sehr hartes Glas (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weissglühhitze und treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. 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 wieder in Borsäure.

Ihre Auflö-
sung röthet
Lackmus
und bräunt
Curcumapapier.

Die Borsäure ist in Wasser ziemlich schwierig löslich und eine kochendheiss gesättigte Lösung derselben setzt beim Erkalten $\frac{2}{3}$ 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. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verdampft die Borsäure in ihren wässerigen Lösungen mit dem Wasserdampf in nicht unerheblicher Menge, in noch reichlicherer Menge in weingeistiger Lösung, weil in letzterem Falle eine flüchtige Borsäureverbindung (Borsäureäther) entsteht.

Ihre wein-
geistige
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.

Alle borsäuren
Salze sind
Flussmittel.

Die borsäuren 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 borsäure Salze (s. Borax) als sogenannte Flussmittel, d. h. um Schmelzungen einzuleiten.

Vorkom-
men.

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 borsäure Natron noch am häufigsten vorkommend. Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulcane, mehreren heissen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen im Toscanischen in den sogenannten *Marenne 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.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedendheiss gesättigten Lösung von borsäurem Natrium 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 künftlichen 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.

Fig. 136.



Diese Gewinnung im Grossen versinnlicht Fig. 136.

Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte Tümpel: Lagoni, in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes abgelassen, während der erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen *DDD* 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.

BN

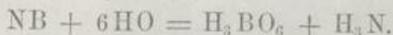
Aequivalentgewichtsformel.

BN

Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 25. Proc. Zusammensetzung: Bor 43,76;
Stickstoff 56,24.Eigen-
schaften
und Dar-
stellung.

Eigenschaften und Darstellung. Leichtes, weisses, amorphes Pulver, unsmelzbar, 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:



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 borsäuren Natrium 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. 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.

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 Chlor.

Es ist nur eine Verbindung des Bors mit Chlor bekannt, das

Bor und
Chlor.

Chlorbor.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 117,5. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 58,75. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 4,071, gefunden 4,035. Proc. Zusammensetzung: Bor 9,28; Chlor 90,72.

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.

Eigenschaf-
ten und
Darstellung.

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.

Nimmt man an, dass das Aequivalentgewicht des Chlorbors, wie bei allen analogen Verbindungen, 2 Volumina entspricht und vergleicht das gefundene Volumgewicht des Chlorbors mit dem unter der Voraussetzung berechneten, dass 1 Volumen Chlorborgas 1½ Vol. Chlorgas enthält, so erfährt man das Gewicht des in einem Volumen enthaltenen Bordampfes, wenn man von dem Volumgewichte des Chlorbors das Gewicht von 1½ Vol. Chlorgas abzieht.

Volumetri-
sche Zusam-
mensetzung.

1	Vol. Chlorbor wägt	58,75 Gewthle.
davon ab	1½ Vol. Chlor	53,25 „
	bleibt als Rest	5,50 Gewthle.

Diese Zahl, das Gewicht des in 1 Vol. Chlorborgases enthaltenen Bordampfes repräsentirend, ist genau halb so gross wie das Aequivalent des Bors, setzen wir es = ½ Volumen, so entstehen:

2 Volumina Chlorbor durch Condensation von 3 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Bordampf:

1	Vol. Bordampf	11,0 Gewthle.
3	Vol. Chlorgas	106,5 „
	2 Vol. Chlorbor	117,5 Gewthle.

Da wir aber nicht wissen, ob die 5,5 Gewichtstheile Bor wirklich $\frac{1}{2}$ Volumen repräsentiren, so ist natürlich der ganze Calcul nur ein hypothetischer.

Bor und
Brom.

Mit Brom bildet das Bor eine ganz ähnliche und proportional zusammengesetzte Verbindung: Br_3B .

Bor und Fluor.

Bor und
Fluor.

Die bisher bekannte Verbindung dieser beiden Elemente ist dem Chlorbor proportional zusammengesetzt.

Fluorbor.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 68. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 34. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,36, gefunden 2,37. Proc. Zusammensetzung: Bor 16,2; Fluor 83,8.

Eigenschaf-
ten und Dar-
stellung.

Eigenschaften und Darstellung. Farbloses Gas von ersticken- dem 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: in die Borfluorwasserstoffsäure, welche wenig gekannt, wahrscheinlich aber der Kieselfluorwasserstoffsäure analog ist.

Das Fluorborgas erhält man durch sehr starkes Erhitzen eines Gemenges von Flussspath und geschmolzener Borsäure:



Eine concentrirte wässrige Lösung des Fluorbors gewinnt man durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges aus gleichen Theilen Flusspath und Borax mit concentrirter Schwefelsäure.

Auch die Volumenverhältnisse dieser Verbindung stimmen mit jenen des Chlorbors überein.

Silicium.

(Kiesel.)

Symbol Si. Aequivalentgewicht (wenn Kieselerde SiO_2) = 14, (wenn Kieselerde SiO_3) = 21. Atomgewicht (wenn Kieselerde SiO_2) Si = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) hypothetisch = 28. Molekulargewicht Si Si hypothetisch = 56. Specif. Gewicht (Wasser = 1) 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 dunkleisengrau, im reflectirten Lichte röthlich und irisirend wie Eisenglanz.

Krystal-
lisirtes
Silicium.

Das krystallisirte Silicium ist härter als Glas, zeigt ein specif. Gewicht von 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektrizität. 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 kohlen-saurem Kalium 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 Natron-lauge vollständig unter Wasserstoffentwicklung 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 Elektrizität, 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.

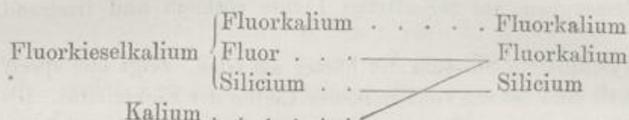
Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen unserer Erdrinde, doch findet es sich nicht frei, sondern stets an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure in allen drei Naturreichen; wir werden dieses Vorkommen der letzteren später ausführlich besprechen.

Vorkom-
men.

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

Darstellung.

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:



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

Doch herrscht über die Formeln dieser Oxyde eine ähnliche Unsicherheit wie über jene der Borsäure. Während dieselben oben zu SiO und SiO₂ angenommen sind, geben einige Chemiker der Siliciumsäure die Formel SiO₃, wo dann das Aequivalent des Siliciums = 21 wird und auch die Formel des Siliciumoxyds geändert werden muss. Wir geben den Aequivalentformeln SiO und SiO₂ (Si = 14), ohne dadurch die Frage für endgültig entschieden zu halten, den Vorzug, weil dadurch für alle Siliciumverbindungen, die wir in den folgenden Zeilen betrachten, die Formelausdrücke viel einfacher und übersichtlicher sich gestalten.

Siliciumoxyd.

SiO	SiO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.

Dasselbe ist nur im wasserhaltigen Zustande bekannt.

Aequivalentgewicht = 22. Molekulargewicht = 44. Proc. Zusammensetzung des wasserfreien Siliciumoxyds: Silicium 36,37, Sauerstoff 63,63.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxyd im wasserhaltigen Zustande (Hydrat) ist ein schneeweisser, leichter, voluminöser, pulverförmiger Körper, der bis auf 300° C. erhitzt werden kann, ohne Wasser zu verlieren, stärker erhitzt aber unter Entwicklung 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 Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure umzusetzen. Von Alkalien und von Ammoniak wird es unter Entwicklung von Wasserstoff zu kieselsaurem Kalium 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 schwefeliger 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.



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.

Neuere Untersuchungen haben die Existenz weiterer wasserhaltiger Siliciumoxyde ergeben, von denen zwei als Silicon und Leucon bezeichnet wurden. Für die wasserfreien Oxyde hat man die Formeln Si_2O (Silicon), SiO (Leucon) und SiO_2 vorgeschlagen, wo dann die Kieselerde SiO_2 würde. Allein alle diese Formeln beruhen auf mehr oder weniger hypothetischen Unterstellungen und sind als definitiv festgestellt nicht zu erachten. Weitere Oxyde des Siliciums.

Silicon entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Siliciumcalcium bei Abschluss des Lichtes als ein gelber Körper, der beim Erhitzen in Kieselerde und Siliciumwasserstoff zerfällt, welcher letzterer sich weiter in Wasserstoff und amorphes Silicium zerlegt. Silicon.

Leucon. Am Lichte entfärbt sich das Silicon unter Entwicklung von Wasserstoffgas und verwandelt sich in einen weissen, in seinem Verhalten dem Silicon ähnlichen Körper: Leucon; derselbe liefert beim Erhitzen dieselben Producte wie ersteres. Leucon.

Beide lösen sich in Alkalien unter Wasserstoffentwicklung zu kieselsauren Salzen auf und wirken reducirend.

Siliciumsäure.

Syn. Kieselsäure. Kieselsäureanhydrid. Kieselerde.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 30. Molekulargewicht = 60. Proc. Zusammensetzung: Silicium 46,66; Sauerstoff 53,34. Specif. Gewicht des Bergkrystals 2,6 (Wasser = 1).

Das Kieselsäureanhydrid stellt sich in zwei allotropischen Modificationen dar, als krystallisirte und als amorphe Kieselerde.

Krystallisirte Kieselerde, Bergkrystall.

1. Krystallisirte Kieselerde. Die reinste krystallisirte Kieselerde 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 aber ziemlich lebhaft. Auch kaustische 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 anführendes 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 wässerigen 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. Versetzt man die concentrirte wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis mit Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Diese Gallerte ist die eigentliche Kieselsäure oder das Kieselsäurehydrat, welches als solches in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser 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. Man hat der gallertigen Kieselsäure die Formeln H_2SiO_4 oder $H_4Si_2O_8$ gegeben, welche aber hypothetischer Natur sind.

Man kann das Kieselsäurehydrat in reiner wässriger Lösung als lösliche Kieselerde gewinnen. Setzt man zu einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, 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 kohlen-sauren 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 selbst als Anhydrid in hoher Temperatur viele sonst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus und zersetzt in sehr hohen Hitzegraden selbst schwefelsaure Salze.

Die Salze der Kieselsäure 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 Zer-

Lösliche
Kieselerde.

Dialyse.

Silicate; sie
gehören zu
den verbreit-
testen Mi-
nerallen.

legung 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.

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, Kieselstein 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 vulcanischer Gegenden; so findet sie sich in den heissen Quellen des Reikums und im kochenden Geisir auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich beträchtliche Incrustationen von Kieselsäure: Kieselstein, bilden. Erwähnenswerth ist ferner 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.

Darstellung.

Chemisch reine Kieselsäure im amorphen Zustande erhält man, indem man eine Auflösung von kieselsaurem Kalium oder

Im Mineralreiche bildet sie zahlreiche Mineralien.

Im Pflanzenreiche findet sie sich in grösserer Menge in den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Im Thierreiche besonders in Infusorienpanzern und den Vogelfedern.

Natrium 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 gegläht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselsäure erhalten werden. Wie man die lösliche erhält, wurde bereits weiter oben beschrieben.

Silicium und Wasserstoff.

Siliciumwasserstoffgas.

Zusammensetzung und Formel noch nicht festgestellt.

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 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; im Chlorgase entzündet es sich.

Eigenschaften.

Es ist ein selbstentzündliches Gas.

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 positivem Pole, 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 Entwicklung 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.

Stickstoff-silicium.

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 Ammonium 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.

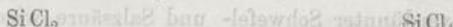
Silicium und Salzbildner.

Das Silicium vereinigt sich mit den Salzbildnern zu Verbindungen, die den Oxyden proportional zusammengesetzt zu sein scheinen.

Genau gekannt ist aber nur eine: das Siliciumchlorid.

Siliciumchlorid.

Syn. Chlorkiesel.



Äquivalentgewichtsformel.

Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 85. Molekulargewicht = 170. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 85. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosphärische Luft = 1) berechnet: 5,8905; gefunden 5,939. Specif. Gewicht des liquiden 1,52 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung Silicium 16,47; Chlor 83,53.

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: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{SiO}_2$. 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.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumchlorids ist 85. Darin sind enthalten: 14 Gewichtstheile Silicium und 71 Gewichtstheile Chlor; diese letzteren aber entsprechen 2 Volumina Chlorgas ($2 \times 35,5 = 71$). In dem normalen Productvolumen = 2 Vol. sind demnach 4 Vol. Chlorgas = 142 Gewichtstheilen Chlor, mit 28 Gewichts-

theilen Siliciumdampf vereinigt. Supponiren wir diese Gewichtszahl entsprechen einem Volum Siliciumdampf, so hätten wir folgendes Verhältniss:

$\frac{1}{2}$ Vol. Siliciumdampf 14 Gewthle.

2 „ Chlorgas 71 „

4 Vol. Siliciumchlorid 85 Gewthle.

Oder:

1 Vol. Siliciumdampf 28 Gewthle.

4 „ Chlorgas 142 „

2 Vol. Siliciumchlorid 170 Gewthle.

Siliciumchlorür. Wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich eine Chlorverbindung des Siliciums, welche chlorärmer ist als das Chlorid und ein farbloses, sehr leicht bewegliches Liquidum von heftigem Geruch, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weissen Hauche belegend darstellt. Sein Siedepunkt ist annähernd 42, aber nicht constant, sein specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,65. Sein Dampf, sehr leicht entzündlich, verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde 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 Chlorwasserstoff und Siliciumoxyd umgesetzt. Ueber die Formel dieses wahrscheinlich nicht reinen Körpers herrscht grosse Unsicherheit. Man hat die Formel SiCl , HCl vorgeschlagen, wonach er eine Verbindung von Siliciumchlorür mit Chlorwasserstoff wäre, da aber Natrium nicht zersetzend auf die Flüssigkeit wirkt, so kann das zweite Aequivalent Chlor darin nicht wohl als Chlorwasserstoff enthalten sein.

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.

Syn. Fluorkiesel. Fluorsilicium.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

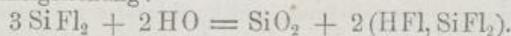
Aequivalentgewicht = 52. Molekulargewicht = 104. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 52. Specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1) berechnet 3,603; gefunden 3,57. Proc. Zusammensetzung: Silicium 26,92; Fluor 73,08.

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck liquid erhalten werden kann.

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 .

Kieselfluorwasserstoff. 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:



Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine stark saure Flüssigkeit, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigend, welche mit Basen eine eigenthümliche Classe von Salzen bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. So ist das Kieselfluorkalium: KFl, SiFl_2 und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Volumenverhältnisse. Volumetrische Zusammensetzung. Das Volumgewicht des Siliciumfluorids ist = 52. 1 Vol. Siliciumfluorid enthält demnach nach der Analogie des Siliciumchlorids:

1/2 Vol. Siliciumdampf	14 Gewthle.
2 „ Fluor	38 „
1 Vol. Siliciumfluorid	52 Gewthle.

Und in 2 Vol sind demnach enthalten:

1 Vol. Siliciumdampf	28 Gewthle.
4 „ Fluorgas	76 „
2 Vol. Fluorsilicium	104 Gewthle.

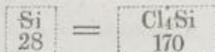
Die (hypothetische) volumetrische Zusammensetzung des Chlor- und Fluorsiliciums versinnlichen nachstehende graphische Darstellungen:

Chlorsilicium

Fluorsilicium



+



=



+



=



4 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

4 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

wobei die punktirten Quadrate nach A. W. Hofmann's Vorgang andeuten sollen, dass diese räumlichen Grössen hypothetisch sind.

Darstellung. Das Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselsäure 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: $+ \text{SiO}_2 + 2 \text{Ca Fl} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Si Fl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

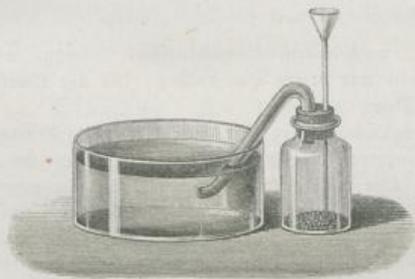
Darstellung
des Silicium-
fluorids.

Chemische Technik und Experimente.

Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffgases zu zeigen, genügt es, die Silicium-Magnesium enthaltende Schlacke, welche man bei der Darstellung des Magnesiums nach Deville's Verfahren erhält (s. weiter unten), in einem offenen Glase in mässig starke Salzsäure zu werfen. Steht eine grössere Menge der Schlacke

Selbstent-
zündung
des Silicium-
wasserstoffs

Fig. 137.



zu Gebote, so kann man das Gas unter Wasser austreten lassen, ähnlich wie Phosphorwasserstoffgas, wo dann jede Gasblase, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, mit grossem Glanze verbrennt. Einen hierzu geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 137.

Man bringt die gröblich gepulverte Schlacke in das kleine Fläschchen und verschliesst selbes luftdicht durch einen doppelt durchbohrten Kork, oder eine doppelt tubulirte Cautchoukkappe. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden

reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Kork endigende weite Gasleitungsröhre auf, welche, wie die Abbildung verdeutlicht, in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser und giesst durch die Trichterröhre in kleinen Portionen concentrirte Salzsäure ein. Die Gasentwicklung beginnt sogleich. Es ist dahin zu sehen, dass durch das Eingiessen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosionen veranlassen könnte.

Es ist zweckmässig, zur Entwicklung des Gases nur die schwarzen, mit kleinen metallischen Blättchen durchsetzten Stücke der Schlacke zu verwenden und dieselben nur gröblich zu zerstoßen. Zu feines Pulver bewirkt die Bildung von zu viel Schlamm. (Wöhler.)

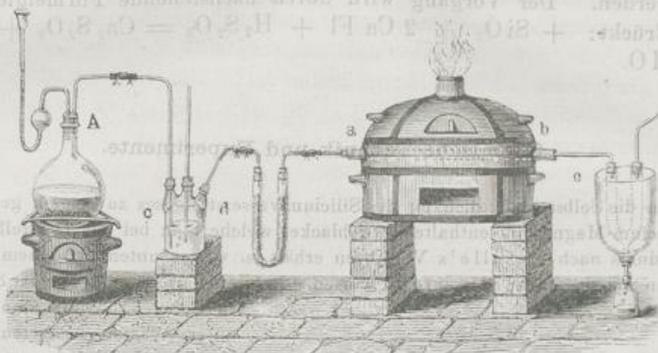
Zur Darstellung des Siliciumchlorids dient der in Fig. 138 (a. f. S.) abgebildete Apparat.

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 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 *ab*. Das aus *A* entwickelte Chlorgas wird in *c* gewaschen, in *d* getrocknet und streicht über das im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte Gemenge. Das

Darstellung
des Silicium-
chlorids,

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 trockene Flasche mündet, worin man das

Fig. 138.



Chlorsilicium auf sammeln will. Von aufgelöstem überschüssigen Chlorgas befreit man das Chlorsilicium durch Schütteln mit etwas Quecksilber. Bei der Rectification geht es dann vollkommen rein über.

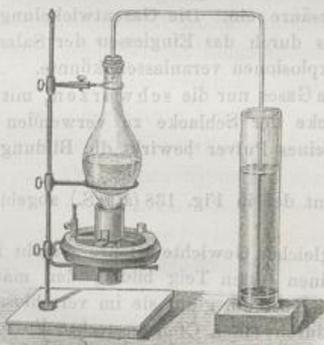
des Fluorsiliciums.

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 Gasentwicklungsapparat, 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.

Zersetzung desselben durch Wasser.

Um diese Zersetzung zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 139. Man entwickelt das Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in dem Cylinders befindliche, den Boden desselben etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch bedeckende Quecksilberschicht; erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinders mit Wasser.

Fig. 139.



Würde man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser bringen, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselsäure 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.

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 Ansehung der Kieselsäure in sehr prägnanter Weise. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff.

Symbol C. Aequivalentgewicht = 6. Atomgewicht $C = 12$. Volumgewicht (specif. Gew. des Dampfes, Wasserstoff = 1) 12 (hypothetisch). Molekulargewicht $CC = 24$ (hypothetisch). Specif. Gew. des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 0,8316 (hypothetisch). Specif. Gewicht: des Diamants 3,52; des Graphits 2,09 — 1,8.

Der Kohlenstoff bietet in ähnlicher, aber noch ausgesprochenerer Weise als 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.

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 Triakis-octaëder. 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 beigemengter 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 nächst 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

Allotropie
des Kohlenstoffes.

Diamant.

Der Diamant ist der härteste aller Körper.

Diamant in der Härte von keinem andern Körper übertroffen wird, so kann er auch nur durch sein eigenes Pulver: den Diamantbörd, geschliffen werden. Der Diamant ist Nichtleiter der Elektrizität, wird aber beim Reiben selbst elektrisch.

kann in Graphit verwandelt werden.

Bei Luftabschluss mit unseren gewöhnlichen Feuerungsmitteln erhitzen, 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.

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, blätterig 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 bis 1,8. Während ferner der Diamant Nichtleiter der Elektrizität ist, ist der Graphit Leiter derselben. Der natürlich vorkommende Graphit enthält gewöhnlich etwas Eisen, zuweilen auch Silicium beigemischt.

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 mannichfache 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.

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. schon 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.

Allen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs gemeinsame Eigenschaften.

Verschiedene Arten der organischen Kohle. Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen, oder durch den 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.

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

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.

Holzkohle.

Thierkohle.

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, in Folge dessen wir gewaltige Anhäufungen von Bäumen und Pflanzen überhaupt

Fossile Kohlen: Bildung derselben.

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 Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung erhalten werden. Sie sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter.

Die fossilen Kohlen dienen namentlich als Feuerungsmaterial zur Erzeugung hoher Hitzgrade, 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 niedriger 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.

Eigenthümliches Verhalten der Pflanzen- und Thierkohle

Die Pflanzen- (Holz-) und Thierkohle aber zeigen gewisse höchst merkwürdige Eigenthümlichkeiten, die den anderen Kohlenstoffmodifikationen und Kohlearten, wie der Steinkohle etc., mehr oder weniger abgehen.

gegen Gase;

Der Holz- und Thierkohle kommt nämlich ein sehr grosses Absorptionsvermögen für Gase zu, welches so bedeutend ist, dass 1 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

gegen Riech- und Faulnissstoffe,

Massen fein zertheilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulnißswidrig, 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. 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.

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 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. 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 (Provinz Minas-Geraës), Ostindien und auf Borneo. Er kommt hier theils eingewachsen im Conglomerat und dem Itacolomit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen her stammt und im Sande der Flüsse. — Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reissblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Uebergangs-

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, so wie gegen Metalloxyde.

Die organische Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reductionsmittel.

Vorkommen.

gebirges, namentlich im Granit, Gneiss und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, 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, 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.

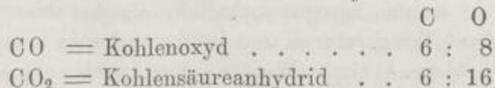
Geschichtliches. Geschichtliches. Der Kohlenstoff wurde als eigenthümliches Element von Lavoisier zuerst angenommen und im reinen Zustande im Diamant erkannt. Die Verflüchtigung des Diamants im Focus des Brennsiegels wurde schon 1694 von der Florentiner Akademie wahrgenommen.

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 definiert 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.

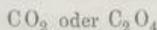
Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen. Wir handeln hier nur zwei dieser Oxyde ab. Diese sind: Kohlenstoff und Sauerstoff.



Die Formeln beider Verbindungen werden gegenwärtig meist verdoppelt. Wir wollen mit letzterer Verbindung beginnen.

Kohlensäure.

Syn. Kohlensäureanhydrid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 22 oder 44. Molekulargewicht = 44. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 22; specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 1,5246, gefunden 1,529. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 27,68; Sauerstoff 72,32. Absol. Gew. 1000 CC. wägen 22 Krith, (1 Krith = 0,0896 Grm.) = 1,9712 Grm.

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 grösserer Menge 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 Volumensmengen 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* oder auch wohl Sodawasser 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 sämtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern: den Mineralquellen, dem Brunnenwasser und den kohlensäurehaltigen moussirenden Getränken: dem Champagner, Bier, dem Sodawasser, 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.

Eigenschaf-
ten der
liquiden,

Die liquide Kohlensäure ist eine farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche, mit Wasser nicht mischbare und darauf ölarartig schwimmende Flüssigkeit. Der Ausdehnungscoëfficient der liquiden Kohlensäure ist ausserordentlich gross und sogar bedeutender, als 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
Kohlen-
säure.

Feste Kohlensäure. Wird die liquide Kohlensäure bis auf — 70° C. abgekühlt, oder lässt man sie verdunsten, wobei, wie soeben 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 -157°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. Das, was wir für gewöhnlich Kohlensäure nennen, ist ein Anhydrid und enthält keinen Wasserstoff. Die wirkliche Kohlensäure, deren Formel nach ihren Salzen $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $2\text{H}\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_4$ geschrieben werden muss, ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in ihren Salzen. Sie ist eine der schwächsten Säuren und wird daher aus ihren Verbindungen durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben, wobei sie sofort in Wasser und Anhydrid zu zerfallen scheint. Da letzteres gasförmig ist, so erfolgt, wenn eine ihrer Verbindungen durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die Erscheinung des sogenannten Aufbrausens.

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 Gasmengemenge 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

Die Kohlensäure ist eine schwache Säure,

wird von Kali absorbirt

und trübt
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, indem 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 kohlen-saurem Calcium vereinigt.

Reduction
der Kohlen-
säure 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 Kohlen-säuregas 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 abzuschneiden. Dieser Versuch ist vorzugsweise deshalb interessant, weil er lehrt, dass in dem farblosen Gase: der Kohlensäure, wirklich Kohle enthalten ist.

Bildung
und Vor-
kommen.

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 Wärmeentwicklung 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 vulcanischen Processen, bei der Zersetzung kohlen-saurer Salze durch Hitze oder durch stärkere Säuren, sowie beim Glühen von Metall-oxyden 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 sol-

cher Menge an, dass nachtheilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Athmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Grosse Quantitäten Kohlensäure, durch vulcanische 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, Pymont (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 gewesen, 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 Pymont 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 Vulcanen 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 absorbiert und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Sauerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von kohlensaurem Eisenoxydul aber Eisensäuerlinge, oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Sauerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen; 2. von der Wassertiefe des Quellschachtes und 3., von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartiger Sauerlinge 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 Theil aus kohlensaurem Kalk.

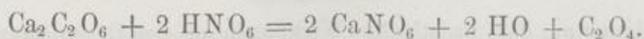
Darstellung. Man erhält das Kohlensäuregas einfach durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes, am besten des kohlensauren Calciums mit einer stärkeren Säure: Salzsäure oder Salpetersäure. Wenn letztere Säure zur Zersetzung gewählt wird, so erfolgt sie nach beistehender Formelgleichung:

Kohlensäureexhalationen.

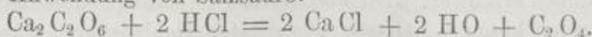
Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

Sauerlinge und Stahlquellen.

Darstellung.



Bei Anwendung von Salzsäure:



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.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. 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 22 Gewthle.

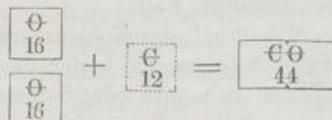
davon ab 16 „

bleibt als Rest 6 Gewthle.

als diejenige Gewichtsmenge Kohlenstoffdampf, welche in 1 Vol. Kohlensäuregas enthalten ist.

Nach der Formel der Kohlensäure C_2O_4 sind darin auf 12 Gewichtstheile Kohlenstoff 32 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten. 32 Gewichtstheile Sauerstoff sind = 2 Volumina Sauerstoff, da das Volumengewicht des Sauerstoffs = 16 ist. Das Volumengewicht des Kohlenstoffs aber ist uns unbekannt und wir vermögen daher nicht mit Bestimmtheit zu sagen, ob die in 1 Vol. Kohlensäure enthaltenen 6 Gewichtstheile Kohlenstoff $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Volumen, ob ferner die in 2 Vol. Kohlensäure enthaltenen 12 Gewichtstheile Kohlenstoff 1, $\frac{1}{2}$ u. s. w. Volumen repräsentiren. Das Verdichtungsverhältniss von $\frac{1}{2}$ und 1 zu 1 Vol., oder von 2 und 1 zu 2 Volumina ist aber ein sehr gewöhnliches, es ist nachgewiesen für Wasser, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, für schweflige Säure, Stickstoffoxydul, Unterchlorigsäureanhydrid u. s. w. Es ist daher wahrscheinlich, dass zu Kohlensäure und zwar zu 2 Volumina, sich 12 Gewichtstheile = 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 32 Gewichtstheile = 2 Vol. Sauerstoffgas vereinigen, dass sonach das Volumengewicht des Kohlenstoffs = 12 ist.

Unter dieser Voraussetzung gestaltet sich die volumetrische Zusammensetzung der Kohlensäure in graphischer Darstellung wie folgt, wozu wir bemerken, dass die punktirten Linien des Kohlenstoffquadrats auch hier andeuten sollen, dass diese räumliche Grösse eine hypothetische ist.



2 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

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 Gärungskellern 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 Prozesse zugeführt werden, dennoch so geringe Quantitäten Kohlensäure enthält. Diese Frage fällt mit der constanten Zusammensetzung der Atmosphäre überhaupt zusammen und wurde bereits Seite 76 und 138 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 jener 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-

Praktische
und physio-
logische Be-
merkungen.

weisses und anderer kohlenaurer 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 den natürlichen enthalten sind und zwar in den gleichen Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich in den 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 kohlenäurereiche Getränke. Ihre Bereitung kann aber erst in der organischen Chemie näher besprochen werden.

K o h l e n o x y d.

CO oder C₂O₂
Aequivalentgewichtsformel.

CO
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 14 oder 28. Molekulargewicht = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 14. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0,9702, gefunden 0,9674. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 42,86; Sauerstoff 57,14.

Eigen-
schaften.

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 bläulich 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, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, die Folge des Verweilens in einem Zimmer, 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 nar-
kotisches
Gift und
Grund der
tödtlichen
Wirkung
des Kohlen-
dunstes.

Das Kohlenoxyd ist ein indifferentes Gas und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Vorkom-
men.

Vorkommen. 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: $C_2O_4 + C_2 = 2C_2O_2$. Die Kohlensäure nimmt sonach ebenso viel Kohlenstoff auf, als sie bereits enthält. Auch durch Glühen von Kreide (kohlen-saurem 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_4O_6 ausgedrückt wird. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird der Oxalsäure zuerst ihr sogenanntes Hydratwasser entzogen und dann zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd: $C_4O_6 = C_2O_4 + C_2O_2$. Die Kohlensäure entfernt man, indem man das entweichende Gas durch Kalilösung leitet.

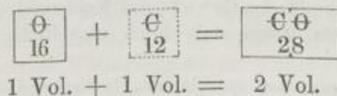
Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man Kohlenoxyd durch Sauerstoffgas zu Kohlensäure verbrennt, so beträgt das Volumen der entstandenen Kohlensäure genau so viel, wie das Volumen des Kohlenoxydgases. 1 Vol. Kohlenoxydgas nimmt $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff auf und giebt 1 Vol. Kohlensäuregas. Im Kohlenoxydgas ist also der Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff dem Volumen nach verbunden, wie in der Kohlensäure.

Das Volumgewicht des Kohlenoxyds ist	14
davon abgezogen das halbe Volumgewicht des Sauerstoffs . .	8
so bleibt als Rest	6

die Zahl, welche das Gewicht des mit 8 Gew.-Thln. Sauerstoff in 14 Gew.-Thln. oder einem Volumen Kohlenoxydgas verbundenen Kohlenstoffs ausdrückt. Nun haben wir aber weiter oben Seite 322 das Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes = 12 angenommen und es besteht unter dieser Voraussetzung 1 Vol. Kohlenoxydgas aus:

$\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf	6 Gewthle.
$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff	8 „
1 Vol. Kohlenoxydgas	14 Gewthle.

oder es vereinigen sich ohne Condensation 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Kohlenoxydgas. Graphisch:



Chemische Technik und Experimente.

Gasabsorbirende und entfärbende Kraft der Holzkohle.

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.

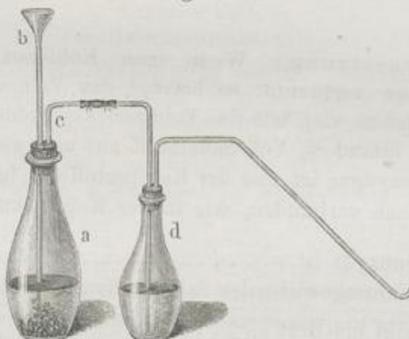
Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, schüttelt man Rothwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug geschüttelt und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Die Darstellung des Kohlensäuregases ist sehr einfach. Es dient dazu der Apparat Fig. 140.

Darstellung des Kohlensäuregases.

Eine nähere Beschreibung dieses sehr gewöhnlichen Gasentwicklungsapparates erscheint überflüssig. Man bringt in die Entwicklungsflasche Marmorstücke, oder

Fig. 140.



was eine ebenso regelmässige Gasentwicklung giebt, Urkalk, wo er zu Gebote steht (Kreide ist weniger zu empfehlen, da sie eine unregelmässige Entwicklung und ein unreines Gas giebt, besser ist Magnesit), 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 Partien Salzsäure oder mässig concentrirte Salpetersäure hinzu. Die Gasentwicklung 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 Gasentwicklung 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 Partien in die Luft entweichen lassen.

Experimente mit Kohlensäure.

Folgende Versuche sind vorzugsweise geeignet, die Eigenschaften und die Bildung des Kohlensäuregases zu veranschaulichen.

Lackmustinctur, mit Kohlensäure geschüttelt, wird weinroth gefärbt.

Die Kohlensäure unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein, in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen verlöscht.

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. 141. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt und die Kohlen-

Fig. 141.

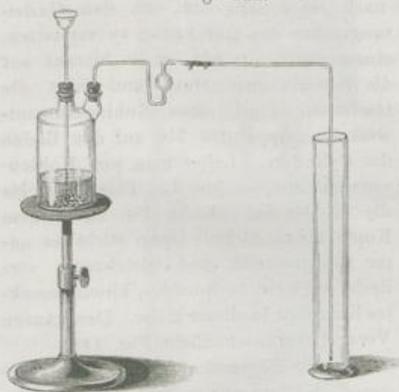


Fig. 142.



säure 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 verlöscht es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird und so geht dies in dem Grade, als die Kohlenensäure den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dass das Kerzchen immer weiter oben schon verlöscht, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, wo dann der Cylinder mit Kohlenensäuregas gefüllt ist.

Man kann die Kohlenensäure 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. 142), füllt den Cylinder *A* über Wasser mit Kohlenensäuregas, 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 Kohlenensäure 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 auslöschten, dass man Kohlenensäuregas darüber giesst. Um diesen Versuch anzustellen, füllt man einen möglichst grossen weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlenensäure und giesst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf ein brennendes daruntergestelltes Kerzchen. Es verlöscht unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

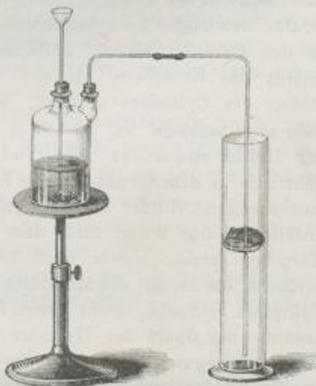
Die Unfähigkeit der Kohlenensäure, die Verbrennung und das Leben der Thiere zu unterhalten und zugleich ihr hohes specifisches Gewicht, lässt sich durch nachstehende sehr anschauliche Versuche zeigen.

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 Glasecylinders befestige man eine Holz-, Papp- oder Blechscheibe, die nach einer Seite hin, um dem Gasle-

Fig. 143.



itungsröhre den Durchgang zu verstaten, 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. 143.

Um die Eigenschaft des Kohlensäuregases, Kalkwasser zu trüben, recht anschaulich zu machen, leitet man in einen, mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glasecylinder Kohlen-

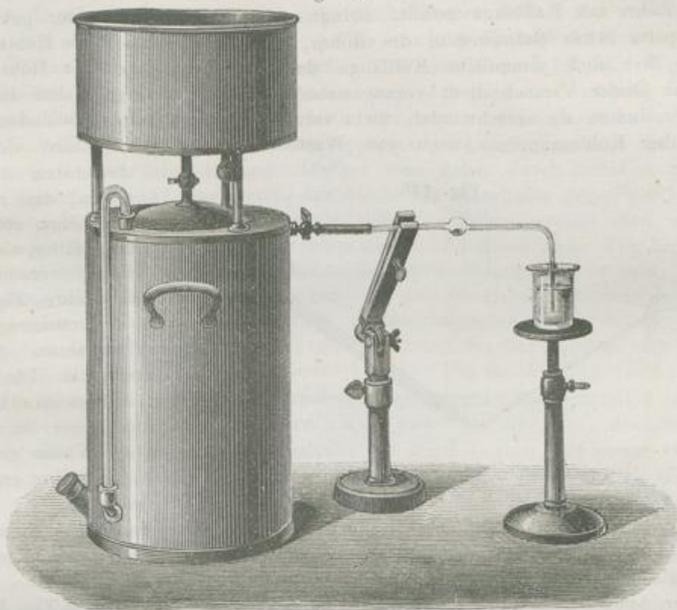
säuregas. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Führt man aber mit dem Einleiten des Kohlensäuregases lange fort, so löst sich, indem sich doppelkohlensaurer Kalk bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Mittelst der Eigenschaft der Kohlensäure, Kalkwasser zu trüben, lassen sich mehrere 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 Expirationsluft 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 84 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. 144, befestige man eine Kugelhöhre, in deren Kugel sich einige Stückchen Holzkohle befinden. Der absteigende Schenkel der Kugelhöhre 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.

Fig. 144.



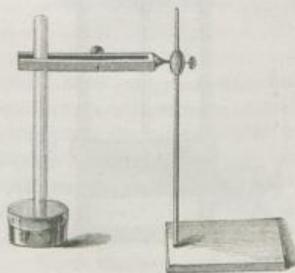
Um einen Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschussdiamanten mittelst etwas Gypsbrei an dem Ende eines thönernen Pfeifenstiels, der an einen gebogenen Eisendraht befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Sauerstoffgebläse, oder mittelst der Mitscherlich'schen 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:

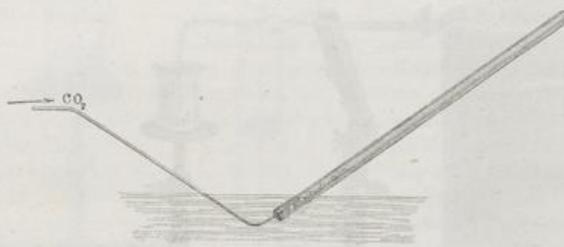
Einen kleinen, etwa 50 CC. fassenden, Glascylinder von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten, füllt man über Wasser mit vollkommen reinem Kohlensäuregas an, verschliesst hierauf unter Wasser sein unteres Ende mit einer Glasplatte und bringt ihn mit selbem in ein weiteres, mit concentrirter Kalilauge grösstentheils 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. 145 veranschaulichten Weise, wobei man dahin zu sehen hat, dass das untere Ende des Glascylinders weit genug in die Kalilauge herabreicht. Bald nachdem das Kohlensäure-

Fig. 145.



gas 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 sämtliche 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

Fig. 146.



einfachsten dadurch zeigen, dass man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Fig. 146, Kohlensäuregas in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen.

Gaserzeugende Apparate.

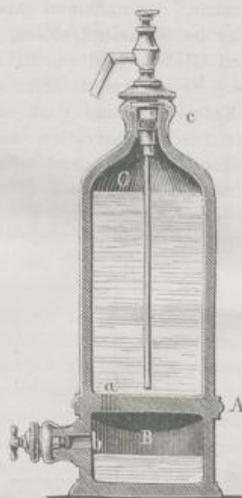
Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser bei höherem Drucke wird am besten durch die sogenannten gaserzeugenden Apparate, insbesondere den Liebig'schen Gaskrug, erläutert (Fig. 147).

Der Apparat, ein aus Steinzeng gefertigter starker Krug, der in Fig. 148 im Durchschnitte abgebildet ist, ist durch eine Scheidewand *A* in zwei ungleiche Theile

Fig. 147.

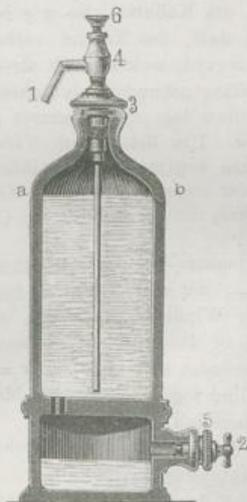


Fig. 148.



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 absorbiert 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 Inneren des Apparates statt, unter welchem die Kohlensäure vom Wasser absorbiert wird. Oeffnet man daher durch Drücken auf den oberen Knopf, Fig. 147, 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 Kohlensäureentwicklung sind diesem, so wie er in den Handel kommt, bereits beigegeben. Die Gewichtsverhältnisse derselben, die auf einen bestimmten, von dem Krüge 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. 149 näher erläutert wird.

Fig. 149.



Man stelle den Krug so, dass die obere Auslaufsrohre 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 Bajonettsschlusse drehend, aus dem Krüge 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 Bajonettsschluss 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 Bajonettsschlusse heraushebend, bei Seite legt. Alsdann fülle man die zur Kohlensäureentwicklung dienenden Substanzen und zwar das doppelt-kohlensaure Natron zuerst und hierauf die Säure (Weinsäure oder Citronensäure)

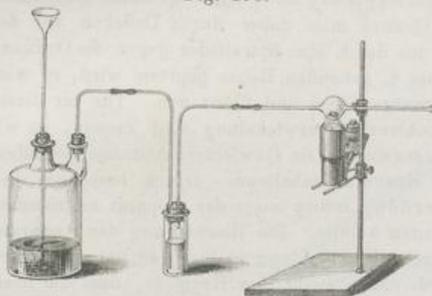
durch diese untere Oeffnung ein und giesse endlich das der oberen Abtheilung des Kruges entnommene halbe Glas Wasser hinzu, indem man das an den Seiten hängende Salz zugleich mit hineinspült. Man setze hierauf den abgenommenen Bajonettsschluss wieder ein, drehe mit der gerippten Schraubenmutter 5 fest zu, stelle den Krug aufrecht und bewege denselben einige Male hin und her. Nach Verlauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt. Durch Druck auf das Piston 6 findet die Entleerung statt.

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. 150 angestellt.

In der Wulf'schen Flasche wird Kohlensäuregas entwickelt, welches in der sich anschliessenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird.

Fig. 150.



In die an letztere luftdicht angepasste Kugelhöhre 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 Kugelhöhre, worin das Kalium liegt, mittelst einer doppelten Wein-geistlampe 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 kohlen-saures Kalium 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 Kugelhöhre mittelst eines durchbohrten Korkes oder Cautchouk eine nach abwärts gerichtete Glasröhre, die unter in einem Cylinderglase befindliches Wasser mündet.

Natterer's
Apparat
zur Verdich-
tung der
Kohlen-
säure.

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° 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.

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. 33) 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-entdigt. Innerhalb der Glasglocke ist an einem Haken ein aus grober Leinwand verfertigter Sack aufgehängt, in welchem sich das doppelt-kohlensaure Natron befindet, welches zur Entwicklung 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 Gasentwicklung genommen wurde, zunächst ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Waschgefäß und an dieses

Fig. 151.

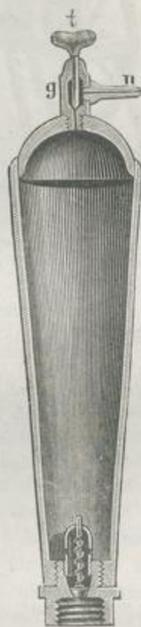
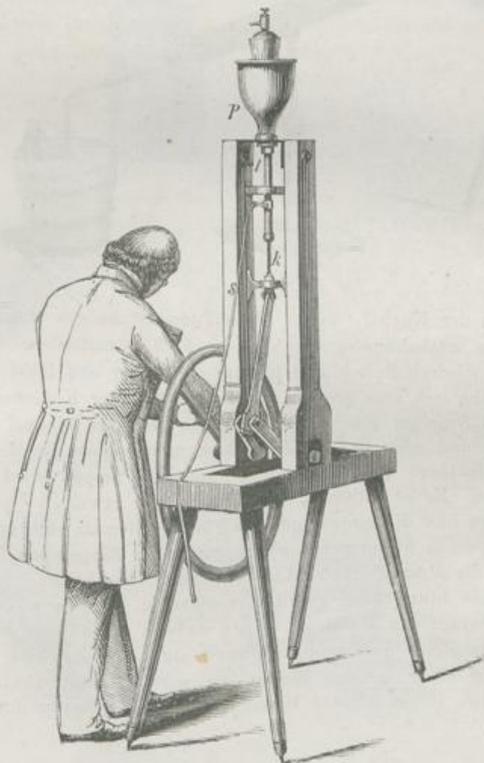


mindestens 3 Fass lange, ziemlich weite und mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhren, in welchen das Gas vollkommen getrocknet wird. Nimmt man aber statt der Salzsäure Schwefelsäure, so kann das Waschgefäß wegleiben. Aus den Chlorcalciumröhren wird das Gas durch Cautchoukschläuche in die Druckpumpe geleitet. Die Einrichtung dieser Vorrichtung versinnlicht Fig. 151. Öffnet man den Hahn, so steigt die im weiteren Gefässe befindliche Säure in die Glocke und entbindet hier aus dem kohlen-sauren Natron die Kohlensäure.

Die Druckpumpe besteht aus dem Pumpenstiefel *l*, Fig. 152, worin sich ein Kolben luftdicht bewegt, dessen Kolbenstange durch eine Stopfbüchse von der äusseren Luft abgesperrt ist. Durch eine

Fig. 152.

Fig. 153.



erblösen
er Ver-
er Kör-
n dem

hes in
t wird.
t ange-
man,
ate die
n Koh-
erbsen-
es und
Stück-
n eine
h und
er Ku-
a liegt,
Wein-
ch star-
schmel-
letzte-
brennt
s weis-
lensäu-
glän-
ersuche
liessen,
Korkes
Cylin-

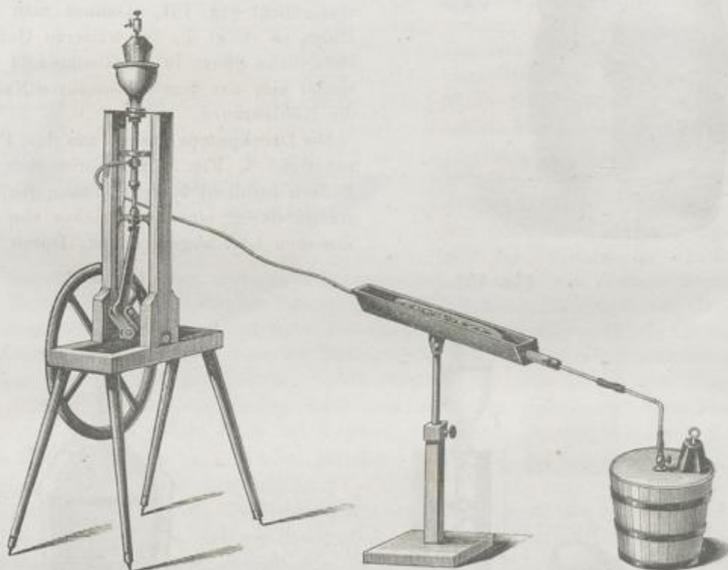
ch an-
Deruht,
starke
en der
einem
Menge,

ugung

seinen
maschine
lindri-
e von
dessen
oben
sehene
Lein-
re Na-
Gefäss
er mit
An die

Kurbel mit Schwungrad in Bewegung gesetzt, presst der Kolben die durch die Cautchoukröhre seitlich eintretende Kohlensäure in das Verdichtungsgefäss Fig. 153 (siehe Seite 333), eine schmiedeeiserne Flasche, welche unten ein Kegelform besitzend, 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 Kohlensäureentwicklungsapparat durch die Cautchoukröhre mit dem Stiefel in Verbindung, Fig. 154. und macht

Fig. 154.

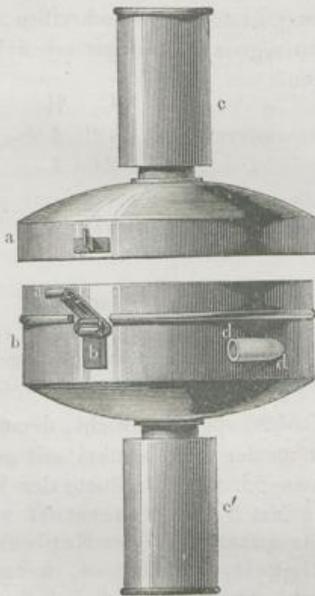


nun 20 bis 30 Umdrehungen der Kurbel, öffnet hierauf den Hahn des Verdichtungsgefässes, um die in ihm enthaltene atmosphärische Luft auszutreiben, was man am besten noch einmal wiederholt, schliesst hierauf den Hahn und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grossen Theile mit flüssiger Kohlensäure 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 $\frac{2}{3}$ 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 durch-

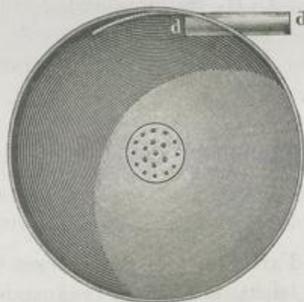
löcherten Wänden, so wird der in schneeähnlichen Flocken erstarrende Theil darin zurückbehalten, kann zu Schneebällen geformt werden, mit Aether zu einem Brei vermischt und mit Quecksilber zusammengebracht dieses gefrieren machen u. s. w. Das zu diesem Zwecke von Natterer empfohlene Messinggefäß veranschaulicht Fig. 155 und 156. *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. 156 versinnlicht, in

Fig. 155.



das Innere des Behälters. In diese Röhre wird die Ausströmungsröhre *n* (Fig. 153) 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.

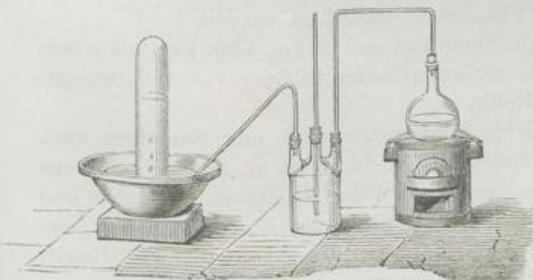
Fig. 156.



Die bequemste Methode, um Kohlenoxydgas zu erhalten, besteht darin, kry-

stallisirte 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 Waschflasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbiert wird. Der Apparat Fig. 157 versinnlicht die Methode der Darstellung ohne weitere Beschreibung. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Fig. 157.



Darstellung des Kohlenoxyds.

stallisirte 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 Waschflasche zu leiten, wo die Kohlensäure absorbiert wird. Der Apparat Fig. 157 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 zwei gasförmige beschreiben, obgleich auch diese streng genommen zu den sogenannten organischen Verbindungen zählen. Es sind dies folgende:

	C	H
C_2H_4 = Sumpfgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas	12	4
C_4H_4 = ölbildendes, schweres „	24	4

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sumpfgas.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 16. Molekulargewicht = 16. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff = 1) 8. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0,5544, gefunden 0,5590. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 75,0, Wasserstoff 25,0.

Eigenschaften.

Farbloses und geruchloses Gas von 0,5590 specif. Gewicht, 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 als das sechsfache oder mehr als 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 als reines Wasserstoffgas, bei $+ 4^{\circ}C$. nimmt 1 Vol. Wasser 0,049 Vol. auf und ist noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden.

Ein Gemenge von 1 Vol. Sumpfgas und 2 Vol. Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verbrennt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Vorkommen.

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

Schweres Kohlenwasserstoffgas. Ölbildendes Gas.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 28. Molekulargewicht = 28. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 14. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) berechnet 0,9702, gefunden 0,976. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 85,71, Wasserstoff 14,29.

Eigen-
schaften.

Ist giftig,
brennt mit
leuchtender
Flamme,

giebt mit
Sauerstoff
und atmo-
sphärischer
Luft ein
explosives
Gasge-
menge.

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 Gemenge 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° absorbiren 100 Vol. Wasser 25,6 Vol. Gas, bei 20° C. aber nur noch 14 Vol., das Gas kann 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° nicht weniger als 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.

Wird es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt und längere Zeit stehen gelassen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu

Verhalten
zu Chlor-
gas.

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.

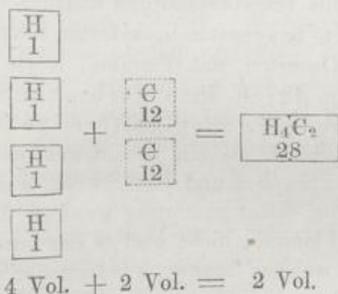
Darstellung. Man erhält das ölbildende Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Alkohol oder Weingeist. Die Theorie dieses Vorganges kann erst in der organischen Chemie erörtert werden.

Volumetrische Zusammensetzung. 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 1 Volumen desselben aus:

1 Vol. Kohlenstoffdampf . . .	12 Gewthle.
2 „ Wasserstoff	2 „
1 Vol. ölbildendes Gas	
	14 Gewthle.

Das gefundene specifische Gewicht des Gases stimmt mit dem nach obiger Voraussetzung berechneten gut überein.

2 Vol. des Gases bilden sich dann durch Condensation von 2 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Wasserstoffgas, graphisch:



Theorie der Flamme und Anwendung derselben.

Sowohl das leichte als das schwere Kohlenwasserstoffgas sind Bestandtheile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Die

Theorie
der Flamme
und An-
wendung
derselben.

Die Leucht-
kraft der
Flammen
ist vor-
zugsweise
von ihrem
Gehalte an
ölbilden-
dem Gase
abhängig.

selben 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 Wärmeentwicklung. 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? 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 letzteren Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, nicht weil es 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 leuch-

tender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

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 erhalten, 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 schwefelige Säure in Gasform entweicht.

Die Flammen sind stark oder wenig leuchtend.

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. 158): einen inneren Theil *aa'*, 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 *efg*, 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 Zu-

Bei den Kerzen-, Lampen- und Leuchtgasflammen ist es der glühende Kohlenstoff, der sie leuchtend macht.

Fig. 158.



stehen 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. 158): einen inneren Theil *aa'*, 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 *efg*, 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 Zu-

stande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Theils der Flamme bedingt. In dem äussersten und dritten Theile der Flamme, dem sogenannten Saum *bed*, 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 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 Gasmengung 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 emporgeworfen und das ist die Ursache des Rauchens der Flammen.

Eine nichtleuchtende Flamme kann leuchtend

und eine leuchtende nichtleuchtend gemacht werden.

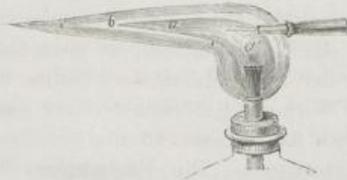
Grund des Rauchens der Flammen. Das Löthrohr.

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. 159.

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. 160 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.

Fig. 160.



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 wärmeaus-

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

strahlenden 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 Schächte mit einem brennenden Lichte betritt.

Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 161 und Fig. 162, ist eine einfache Oellampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratzoll 780 bis 800 Maschen enthält.

Davy's Grubenlampe.

Fig. 159.

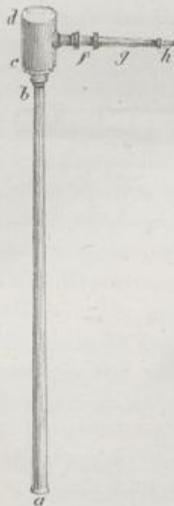


Fig. 161.

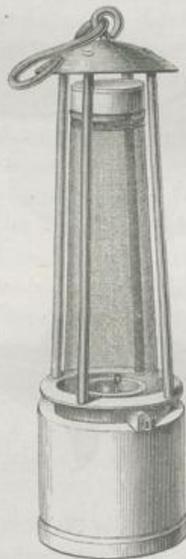
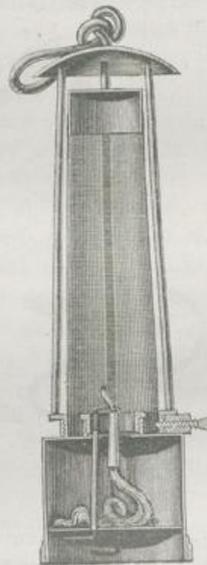


Fig. 162.



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

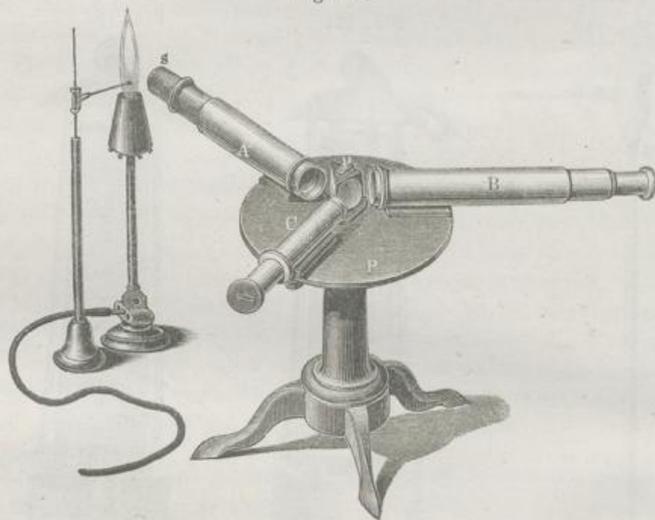
hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Innern der Lampe eine blaue Flamme, oder die Flamme verlängert sich, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie verlöscht. Zeigt sich im Innern der Grubenlampe 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.

Verschiedene Färbungen der Flammen.

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 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, 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

Fig. 163.



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. (vgl. die beigeheftete Spectraltafel). Dieses Verhalten benutzt man in der analytischen Chemie, um auch die geringsten Spuren von gewissen Stoffen noch mit Sicherheit zu erkennen (Spec-

tralanalyse). So hat man berechnet, dass man auf diese Weise noch $\frac{1}{2000000}$ Milligramm Natron mit Sicherheit zu erkennen vermag. Auch hat man durch dieses Verfahren neue Elemente entdeckt, so das Cäsium, Rubidium, Thallium und Indium. Den Apparat, der zur Beobachtung der gefärbten Flammenspectra dient: das Spectroskop, versinnlicht Fig. 163. Spectral-analyse.
Spectro-
skop.

Mittelst dieses Apparates lässt man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein stark brechendes Prisma fallen, und beobachtet dann das so erzeugte Spectrum mittelst eines Fernrohrs.

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte *p* ist das Prisma *P* befestigt. *B* ist das (astronomische) Beobachtungsfernrohr, *A* 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 nichtleuchtenden Theil man an der Oese eines Platindrahts die Substanzen bringt, deren Flammenspectrum untersucht werden soll. Das Rohr *C* trägt eine photographische Abbildung einer Millimeterscala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden gefärbten Lichtes entstehenden Spectren und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Scala an einem und demselben Orte, so dass die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spectrallinien unmittelbar auf der Scala abgelesen werden können. Die Flammenspectra 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 Gasmengenge, 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, ölarziger 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, noch endlich 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 Zersetzung 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.

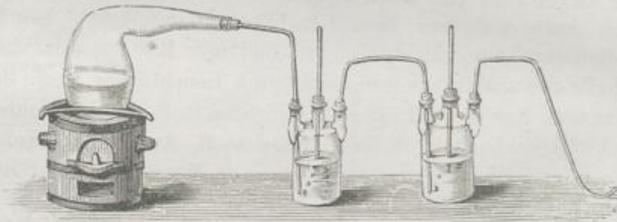
Darstellung
von Sumpfgas.

Zur Darstellung reinen Sumpfgases wird eine innige Mischung von trockenem essigsauren Natron und Natron-Kalk, wie er im Handel zu haben ist, oder auch wohl eine Mischung von starker Essigsäure und Natronkalk, nach A. W. Hofmann's Vorgang sehr zweckmässig in einer kupfernen oder eisernen Flasche, in Ermangelung einer solchen in einem Flintenlaufe zum schwachen Glühen erhitzt und das sich bald entwickelnde Gas in gewöhnlicher Weise aufgefangen.

Darstellung
des ölbildenden
Gases.

Die zweckmässigste Methode der Darstellung des ölbildenden Gases ist folgende durch Fig. 164 versinnlichte. In einen geräumigen Kolben oder eine ge-

Fig. 164.



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 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 als 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.).

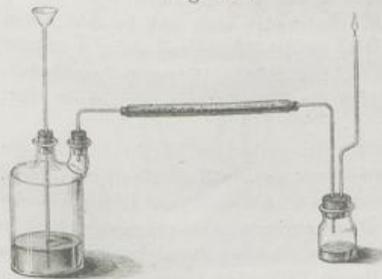
Um die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem ölbildenden Gase durch Chlor zu zeigen, füllt man einen auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder zu $\frac{2}{3}$ mit Chlorgas und lässt nun dazu rasch, indem man es aus einem damit gefüllten Gasometer zuführt, ölbildendes Gas treten, so dass der Cylinder 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:

Man entwickle Wasserstoffgas und lasse dieses aus einer feinen Spitze ausströmen. Angezündet brennt es mit kaum sichtbarer, schwach gelblicher Flamme.

Versuche
zur Erläuterung
der Theorie der
Flamme.

Fig. 165.



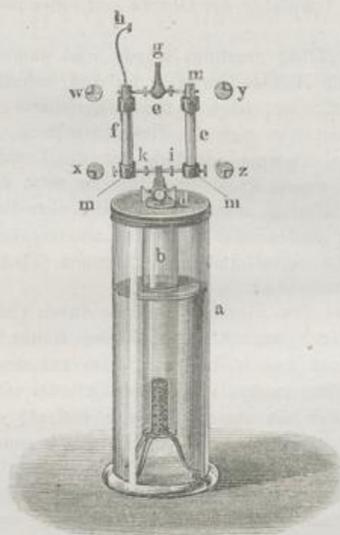
In einem zweiten Apparate entwickle man ebenfalls Wasserstoffgas, lasse dieses aber durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich ein flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoff: Steinöl oder Benzol oder dergleichen befindet. An diese Flasche füge man, wie es Fig. 165 versinnlicht, die Ausströmungsröhre, 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 Wasserstoffentwicklungsapparat 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. 166 anstellen:

a ist ein etwas über die Hälfte mit Salzsäure gefüllter Glaszylinder, auf dessen Boden sich ein siebartig durchlöcheretes, mit groben Zinkstücken gefülltes Kupfergefäß auf drei Füßen stehend befindet.

Fig. 166.



Der engere, unten offene, oben in den Deckel eingelassene Glaszylinder *b* dient zur Aufnahme des Wasserstoffgases und setzt sich nach oben in eine, mit dem Hahn *d* versehene Metallröhre fort. Der obere Theil des Apparates besteht aus zwei senkrecht in Metallfassungen eingekitteten Glasröhren *e* und *f*; beide sind durch die horizontal angebrachten messingenen Communicationsröhren, an deren Seiten sich die Schraubchen *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 rechtwinkelig 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 Durchschnitzzeichnung 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 Öffnen 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. 165 statt Benzols oder eines anderen flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas Chromsuperochlorid, eine blutrothe, sehr flüchtige Flüssigkeit giebt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromsu-

perchlorids 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.

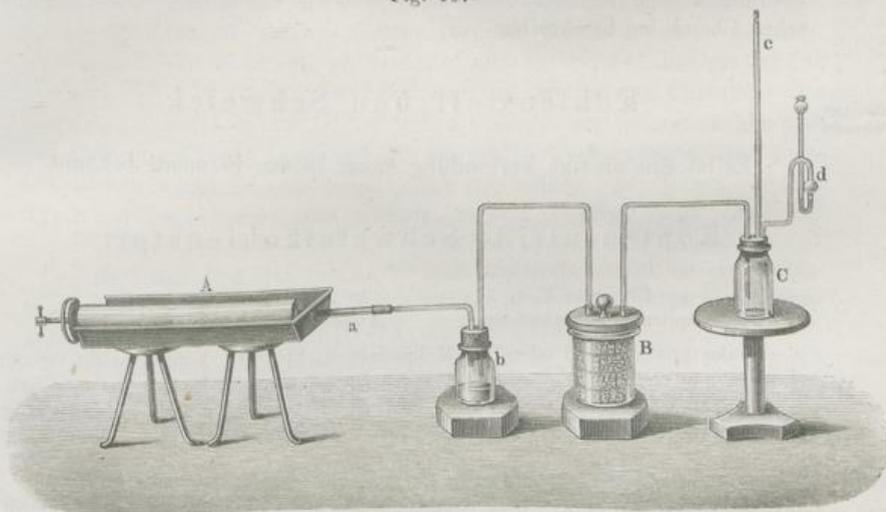
Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

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 verzinnlicht nachstehender Versuch: Ein Stück eines schmiedeeisernen Cylinders A,

Darstellung von Leuchtgas im Kleinen.

Fig. 167.



hinten nach Art der Gasretorten mit einem Schraubenschlusse versehen und von hier aus mit Steinkohlenklein gefüllt, wird in einem Verbrennungs- oder sonst passenden Ofen zum Glühen erhitzt; das vordere Ende desselben mündet in eine eiserne Röhre *a*, die mit der, den Condensator versinnlichenden Flasche *b* verbunden ist. In derselben setzt sich während des Ganges der Operation reichlich Theer ab. Das entwickelte Gas gelangt von hier in den Kalkreiniger *B*, eine Glasdose, in welcher sich auf, in Abständen angebrachten Hürden, Stücke gebrannten Kalks befinden; von dem Kalkreiniger aus tritt das Gas in ein das Gasometer repräsentirende Glasgefäß *C* und entweicht durch die Glasröhre *c*, deren oberes Ende einen Gasbrenner trägt. Hier angezündet brennt es mit leuchtender Flamme, namentlich dann, wenn man in die Flasche *C* etwas Benzol giebt. Giesst man durch die Sicherheitsröhre *d* Kalkwasser ein, so tritt natürlich das Gas unter stärkerem Drucke aus und brennt daher mit stärkerer Flamme. Fig. 167 (a. v. S.) versinnlicht den ganzen Apparat.

Verschieden
gefärbte
Flammen.

Wenn man Gaseinrichtung besitzt, lassen sich die verschiedenen Färbungen, 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 Stick-
stoff.

Kohlenstoff und Stickstoff

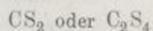
vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Der Charakter dieser Verbindungen aber lässt es zweckmässig erscheinen, sie erst in der organischen Chemie zu beschreiben.

Kohlenstoff
u. Schwefel.

Kohlenstoff und Schwefel.

Es ist eine einzige Verbindung dieser beiden Elemente bekannt.

Kohlensulfid. Schwefelkohlenstoff.



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 38 oder 76. Molekulargewicht = 76. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 38. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 2,6334, gefunden 2,6325. Specif. Gewicht des liquiden (Wasser = 1) bei 0° 1,293, bei 15° C. 1,271. Proc. Zusammensetzung: Kohlenstoff 15,79; Schwefel 84,21.

Eigen-
schaften.

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 $+ 48^{\circ}\text{C}$. 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 Wärmeentwicklung zu Kohlensäure und schwefeliger 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 geblüht, 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 als Kohlensäure betrachtet werden, 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.

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.

Darstellung. Man erhält den Schwefelkohlenstoff, indem man in einem Porzellanrohr Kohlen zum Glühen erhitzt und nun Schwefeldampf darüber leitet.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine Sulfosäure und bildet mit Schwefelmetallen die Sulfocarbonate.

Vorkommen.

Darstellung.

Volumetri-
sche Zusam-
mensetzung.

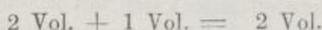
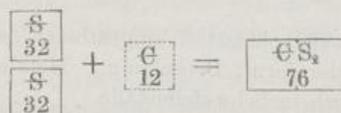
Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Analyse des Schwefelkohlenstoffs schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben enthalten sind:

1/2 Vol. Kohlenstoffdampf	6 Gewthle.
1 Vol. Schwefeldampf	32 „
1 Vol. Kohlensulfid	38 Gewthle.

In 2 Vol., dem normalen Productvolumen, sind demnach enthalten:

1 Vol. Kohlenstoffdampf	12 Gewthle.
2 Vol. Schwefeldampf	64 „
2 Vol. Kohlensulfid	76 Gewthle.

Graphisch:



Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstoff
und Chlor.

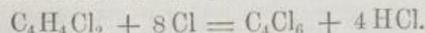
Kohlenstoff und Chlor vereinigen sich direct weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, doch können auf indirectem Wege mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente dargestellt werden. Diese Verbindungen sind folgende:

Kohlen-
chlorür.

C_4Cl_4 oder C_2Cl_4 . Kohlenchlorür oder Einfach-Chlorkohlenstoff. Farblose Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewicht, in Wasser unter-sinkend und darin unlöslich. Siedet bei $122^\circ C$. Man erhält sie, wenn man den Dampf des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs; C_2Cl_3 , durch eine mit Porzellanscherben gefüllte und zum Glühen erhitzte Porzellanröhre leitet.

Kohlens-
quichlorid.

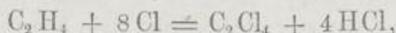
C_4Cl_6 oder C_2Cl_6 . Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlensquichlorid. Farblose Krystalle von campherartigem Geruch, bei $160^\circ C$. schmelzend und bei $180^\circ C$. siedend. Verdampft aber, ähnlich dem Campher, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Wurde in neuerer Zeit als Heilmittel gegen Cholera angewendet. Das Kohlensquichlorid bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die flüssige Verbindung des öl-bildenden Gases mit Chlor, $C_4H_4Cl_2$:



Kohlen-
chlorid.

C_2Cl_4 oder C_2Cl_4 . Kohlenchlorid oder Zweifach-Chlorkohlenstoff. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,56 specif. Gewicht, von aromatischem Geruch und bei $77^\circ C$. 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:



durch Destillation von Chloroform in einem Strome von Chlorgas im Sonnenlicht und endlich bei der Einwirkung von Antimonchlorid auf Schwefelkohlenstoff:



Die weiteren Beziehungen dieser Verbindungen finden ihre Erörterung in der organischen Chemie.

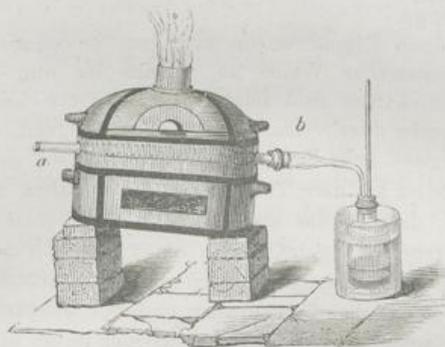
Verbindungen des Kohlenstoffs mit den anderen nichtmetallischen Elementen sind nicht oder noch nicht genauer bekannt.

Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs behufs eines Collegienversuchs eignet sich am besten der Apparat Fig. 168.

Das durch den Ofen gesteckte Porzellanrohr *ab* wird mit kleinen Kohlenstücken gefüllt, das eine Ende bei *a* mittelst eines Korkes verschlossen und so

Fig. 168.



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 Dampfentwicklung 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.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs in Stickoxydgas zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgame beschrieben. Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfin-

v. Gorup-Besanez, Anorganische Chemie.

Darstellung
des Schwefelkohlenstoffs.

Experimente damit.

det, 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.

O z o n .

Eigen-
schaften.

Eigenschaften. Das bei der Elektrolyse des Wassers erhaltene Sauerstoffgas, sowie auch solches, durch welches man zahlreiche elektrische Funken schlagen liess, oder besser noch, durch welches stark gespannte Elektrizität ohne Funkenbildung geht, enthält eine gewisse Menge eines Körpers beigemengt, der sehr merkwürdige Eigenschaften besitzt und nach den 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
ist eine allo-
tropische
Modifica-
tion des
Sauerstoffs.

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 Mangan-superoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, Ammoniak in salpetersaures Ammonium 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

und wirkt
bei gewöhn-
licher Tem-
peratur
energisch
oxydirend.

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. Guajakinctur 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 oxydierenden 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.

Ozono-
meter.

Ozon ist ein
kräftiges
Bleich-
mittel.

Das Ozon besitzt ferner eine grössere, nach allerdings nur indirecten Beobachtungen eine $1\frac{1}{2}$ mal grössere Dichtigkeit, als gewöhnlicher Sauerstoff und ist demnach als verdichteter Sauerstoff zu betrachten. Wird eine gegebene Volumensmenge gewöhnlichen Sauerstoffs ozonisirt, so nimmt das Volumen desselben ab und zwar ist die Grösse der Contraction proportional der Stärke der Ozonisation. Behandelt man den ozonisirten Sauerstoff mit Jodkalium, so verschwindet das Ozon daraus ohne Volumensverminderung.

Durch Glühhitze wird das Ozon zersetzt, es bleibt gewöhnlicher Sauerstoff zurück. Hierbei findet wieder eine Volumensvergrößerung statt, welche so viel als das Volumen desjenigen Sauerstoffs beträgt, den er ozonisirt, an Jodkalium abgeben kann. Mit anderen Worten: das Volumen des entozonisirten Sauerstoffs ist gleich dem Volumen des Sauerstoffs vor der Ozonisation.

Das Ozon wird endlich auch noch durch gewisse Hyperoxyde, wie Wasserstoffsperoxyd, Blei- und Baryumhyperoxyd zerstört, wobei diese letzteren in einfache Oxyde verwandelt werden, während gewöhnlicher Sauerstoff entweicht.

Vorkommen. Geringe Mengen von Ozon nimmt man in der atmosphärischen Luft an; der Gehalt derselben an Ozon ist übrigens jedenfalls sehr gering, sehr schwankend und wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung und anderen Momenten abhängig.

Vorkom-
men.

Bildung. Von einer Darstellung reinen Ozons kann nicht die Rede sein, da eine Methode, sich diesen merkwürdigen Körper in erheblicher Menge zu verschaffen, noch fehlt. Man kann gewöhnlichen Sauerstoff oder auch wohl atmosphärische Luft mit den wirksamsten Ozonisationsmitteln behandeln und immer wird nur eine relativ 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 Entozonisation, in der Verwendung des Ozons und so lässt sich

Bildung.

darauf keine Methode der Darstellung gründen. Wenn Sauerstoff so stark wie möglich ozonisirt ist, enthält er im günstigsten Falle 5 Proc. 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.

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

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 Elektrirmaschine schlagen, so zeigt das Sauerstoffgas bald den charakteristischen Geruch des Ozons und bläut Jodkaliumstärke merklich. Eine viel kräftigere Wirkung erzielt man aber, wenn man den Inductionsstrom unter starker Spannung, durch Sauerstoff ohne Funkenentladung gehen lässt, um alle starke Licht- und Wärmeentwicklung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden. 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. Auf chemischem Wege erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man trockenes übermangansaures Kalium oder auch wohl Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure vermischt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper 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 Körper 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 Mithilfe 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 Eisenoxydulsalze. Die physiologische Bedeutung dieser höchst merkwürdigen Thatsachen kann erst in der physiologischen Chemie erörtert werden.

Ozonträger

und Ozon übertragende Körper.

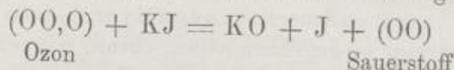
Geschichtliches. Das Ozon wurde von Schönbein 1840 entdeckt, in welchem Jahre er zeigte, dass der sogenannte elektrische Geruch von einer eigenthümlichen gasförmigen Materie herrühre, die auch bei der Elektrolyse des Wassers erzeugt werde. Seit jener Periode hat Schönbein sich unablässig mit diesem Gegenstande 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 — Electricität 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 \bar{O} ; der positiven, welche er auch wohl Antozon nennt, das Symbol \oplus oder \bar{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 $Mn_2O_2\bar{O}_5$ und NO_2, \bar{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 niedrigere Oxyde verwandelt sind. Schönbein und Meissner wollen das Antozon \bar{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 Schönbein's in ihren Eigenschaften übereinstimmt 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 und ist namentlich die Existenz des Antozons so zweifelhaft geworden, dass ein näheres Eingehen auf denselben hier kaum am Platze wäre. Nach neueren wichtigen Untersuchungen von v. Babo und Claus, Andrews und Tait und Soret ist es nicht mehr länger zu bezweifeln, dass das Ozon wirklich eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist und zwar nimmt man auf Grund der bei der Ozonisation und Desozonisation stattfindenden Volumensveränderungen an, das Ozon sei ein aus drei Atomen Sauerstoff

Geschichtliches.

Ozon und Antozon. Ozonide und Antozonide.

bestehendes Sauerstoffmolekül, während ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen bestände. Die Formel des Sauerstoffmoleküls wäre demnach OO , jene des Ozons OO_3 . Die Thatsache, dass bei der Ozonisation 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Ozon werden, entspricht dieser Hypothese.

Ebenso stimmt mit dieser Voraussetzung, d. h. mit der Voraussetzung, dass im Ozon ein ihm gleiches Volumen gewöhnlichen Sauerstoffs enthalten sei, der Umstand, dass bei der Einwirkung des Jodkaliums, welches das Ozon aufnimmt, keine Volumensveränderung eintritt:



Die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen werden das Verständniss dieser Theorie erleichtern.

Chemische Technik und Experimente.

Das zweckmässigste Verfahren, um Luft auf chemischem Wege möglichst stark zu ozonisiren, ist folgendes:

In eine kleine zweihalsige Wulf'sche Flasche bringt man 2 Thle. völlig trockenes übermangansaures Kalium und fügt durch eine Trichterröhre allmählich 3 Thle. reine concentrirte Schwefelsäure hinzu. Das entwickelte stark ozonisirte Sauerstoffgas kann über Wasser aufgefangen, oder wohl auch bis auf den Boden einer leeren Flasche geleitet werden.

Zur Ozonisation von Luft durch Phosphor verfährt man folgendermaassen: In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von der in Fig. 169 abgebildeten Form und etwa 30 Liter Capacität, bringt man ein paar

Fig. 169.



Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues 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. Für Collegienversuche mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleioxydhydrat bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braungefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt und Guajactinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch verlangt einige Zeit).

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 Guajakinctur 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 Guajakinctur 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.

Die neueren chemischen Theorien.

Volumgewichtsformeln.

Volumgewichtsformeln.

Die Zeichensprache, deren wir uns bisher zur Darstellung chemischer Vorgänge bedienten, die Anwendung der Symbole mit ihrem, durch die Verbindungsgewichte oder Aequivalente gegebenen gewichtlichen Werthe, zur Construction von Formeln und Formelgleichungen, liess an Präcision und Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig, sofern es sich eben um die bei chemischen Processen in Wechselwirkung tretenden Gewichtsmengen der Elemente und ihrer Verbindungen handelte.

Die Formeln HO , HCl , H_3N , für Wasser, Salzsäure und Ammoniak die Formelgleichung $\text{HO} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{O}$, drücken ohne Weiteres aus, dass im Wasser auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff, in der Salzsäure auf 1 Gewthl. Wasserstoff 35,5 Gewthle. Chlor, im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff enthalten sind und ebenso einfach drückt die oben beispielsweise gegebene Formelgleichung aus, dass bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor für je 9 Gewthle. Wasser 35,5 Gewthle. Chlor erforderlich sind und das Product der Zersetzung, 36,5 Gewthle. Salzsäure und 8 Gewthle. Sauerstoff darstellen.

Allein wie uns nun schon zur Genüge bekannt ist, finden bei Gasen und Dämpfen die Affinitätswirkungen nicht nur allein nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach ebenso unveränderlichen einfachen Raumverhältnissen statt.

Wasserstoffgas und Chlorgas vereinigen sich nicht nur in dem unveränderlichen Gewichtsverhältnisse von 1 Gewthl. Wasserstoff und 35,5 Gewthln. Chlor zu 36,5 Gewthln. Chlorwasserstoffgas, sondern es vereinigen sich dabei gleichzeitig je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Wenn ferner durch chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas Wasser gebildet wird, so verbinden sich unveränderlich je 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthle. Sauerstoff zu 9 Gewthln. Wasser, aber ebenso unveränderlich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf, so dass also in

diesem Falle das Productvolumen um $\frac{1}{3}$ kleiner ist, als das Volumen der Gase vor der Vereinigung. Hieraus folgt unwiderleglich, dass bei gasförmigen Körpern ein Zusammenhang zwischen Verbindungsgewicht und Volumen bestehen müsse. Gleiche Volumina verschiedener Gase müssen Gewichtsmengen einschliessen, welche den Verbindungsgewichten proportional sind, oder zu ihnen in einfachen Verhältnissen stehen. Denn es ist klar, dass wenn 1 Gewthl. Wasserstoff und 35,5 Gewthle. Chlor sich zu 36,5 Gewthln. Salzsäure, zugleich aber je 1 Vol. Wasserstoffgas und je 1 Vol. Chlorgas sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas vereinigen, die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas und eines doppelt so grossen Volumens Salzsäuregas in dem Verhältnisse von 1, 35,5 und 36,5 stehen müssen und ebenso unwiderleglich ist die Folgerung, dass wenn 1 Gewthl. und 2 Vol. Wasserstoffgas und 8 Gewthle. und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser zusammentreten, die Gewichte der 2 Volumina Wasserstoff und des 1 Volumens Sauerstoff sich wie 1:8 verhalten werden, sowie, dass das Gewicht gleicher Volumina Wasserstoff- und Sauerstoffgas durch die Zahlen $\frac{1}{2}$ und 8 ausgedrückt werden müsse.

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase sind aber ihre specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase oder ihre Volumengewichte stehen daher zu den Verbindungsgewichten derselben in nächster Beziehung.

Diese räumlichen Verhältnisse aber finden bei den von uns bisher gebrauchten Formeln keinerlei Ausdruck. Die Formeln HCl , HO , H_3N lassen uns über die Volumensverhältnisse des Chlorwasserstoffgases, des Wassergases, des Ammoniakgases und ihrer gasförmigen Elemente völlig im Dunkeln, denn die Symbole H , Cl , O , N hatten für uns bisher nur eine gewichtliche, aber keine räumliche Bedeutung; sie sagen uns nicht, welche relativen Räume unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur 1 Gewthl. Wasserstoff, 35,5 Gewthle. Chlor, 8 Gewthle. Sauerstoff und 14 Gewthle. Stickstoff erfüllen; die Formeln sagen uns fernerhin darüber, in welchem Volumenverhältnisse die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, von Wasserstoff und Sauerstoff, von Wasserstoff und Stickstoff erfolgt, nicht das Geringste.

Die Aequivalentformeln geben über die räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen keinen Aufschluss.

Aber auch die bisher üblichen specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, welche sich bekanntlich auf die atmosphärische Luft als Einheit beziehen, waren wenig geeignet, die einfachen Beziehungen derselben zu den Verbindungsgewichten zu übersichtlichem Ausdruck zu bringen. Die Zahlen 0,0693 (specif. Gew. des Wasserstoffs) und 2,458 (specif. Gew. des Chlors) verhalten sich allerdings, wie man durch eine einfache Division finden kann, wie 1:35,5 und die Zahlen 0,1386 ($= 2 \cdot 0,0693$, d. h. das Gewicht zweier Volumina Wasserstoff) und 1,108 (specif. Gew. des Sauerstoffs) wie 1:8, allein die gewählten Zahlenausdrücke verschleiern diese einfachen Verhältnisse viel mehr, als dass sie selbe zur klaren Uebersicht brächten.

Anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, gewissermaassen als Normalelement, von welchem wir ja auch bei den Verbindungsgewichten ausgingen, den Wasserstoff wählen, was, von Allem abgesehen, an und für sich schon rationeller ist, als von einer Einheit auszugehen, die wie die atmosphärische Luft ein Gasgemenge ist. Dann erhalten wir, wie nachstehende Tabelle erläutert, für die specifischen Gewichte oder Volumgewichte Zahlenausdrücke, die die einfachen Beziehungen zwischen Verbindungs- und Volumgewicht zur klarsten übersichtlichsten Anschauung bringen.

Die Volumgewichte, oder die specifischen Gewichte der Gase, $H = 1$ gesetzt, drücken die einfachen Beziehungen zwischen Volum- und Verbindungsge- wichte sehr übersichtlich aus.

	Symbole und Formeln.	Specif. Gew. Atm. L. = 1.	Specif. Gew. $H = 1$. Volumgewicht.	Verbindungs- oder Aequivalent- gewicht.
Wasserstoff	H	0,0693	1	1
Sauerstoff	O	1,108	16	8
Schwefel	S	2,216	32	16
Selen	Se	5,400	79,5	39,75
Stickstoff	N	0,969	14	14
Phosphor	P	4,294	62	31
Arsen	As	10,388	150	75
Chlor	Cl	2,458	35,5	35,5
Brom	Br	5,540	80	80
Jod	J	8,795	127	127
Kohlenstoff	C	0,829	12	6
Silicium	Si	1,940	28	14
Wasserdampf	HO	0,623	9	9
Schwefelwasserstoff	HS	1,177	17	17
Chlorwasserstoff	HCl	1,264	18,25	36,5
Ammoniak	H_3N	0,589	8,5	17
Phosphorwasserstoff	H_3P	1,185	17	34
Arsenwasserstoff	H_3As	2,696	39	78
Grubengas	C_2H_4	0,554	8	16
Siliciumchlorid	$SiCl_2$	5,939	85	85

Die in der ersten Columne verzeichneten älteren specifischen Gewichte lassen die einfachen Beziehungen derselben zu den Verbindungsgewichten durchaus nicht erkennen, während ein Blick auf die beiden letzten Columnen und ihre Zahlen genügt, um dieselben klar hervortreten zu sehen. Verbindungsgewicht und Volumgewicht fallen, wie man sieht, zusammen

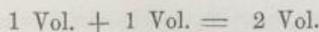
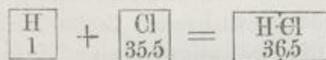
bei Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Wasserdampf, Schwefelwasserstoffgas und Siliciumchlorid; das Volumgewicht ist doppelt so gross wie das Verbindungsgewicht bei Sauerstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Silicium; das Volumgewicht ist halb so gross wie das Verbindungsgewicht bei Chlorwasserstoffgas, Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff und bei Grubengas.

Zu dieser Tabelle ist aber zu bemerken, dass die specifischen Gewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes hypothetische, aus flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums erschlossene Werthe sind. Die vollkommene Feuerbeständigkeit der beiden Elemente schliesst jede directe Bestimmung aus.

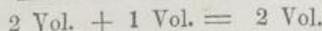
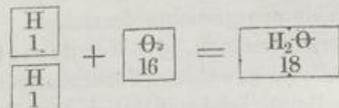
Es liegt nun auf der Hand, die Benutzung unserer gewöhnlichen oder passend modificirter Symbole im Sinne der Volumgewichte und mit der räumlichen und gewichtlichen Bedeutung der letzteren würde uns die Elemente einer chemischen Zeichensprache liefern, die vor der bisher üblichen den grossen Vorzug hätte, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei Affinitätswirkungen gleichzeitig und ebenso einfach auszudrücken, natürlich unter der Voraussetzung, dass räumliche Verhältnisse dabei überhaupt in Frage kämen und ebenso sicher ermittelt wären, wie die gewichtlichen. Je mehr Beziehungen wir aber durch eine Zeichensprache ausdrücken können, desto werthvoller wird sie für uns.

Die nachstehende Betrachtung soll dies erläutern.

1 Volum = 1 Gewthl. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Volum = 35,5 Gewthln. Chlor zu 2 Volumina = 36,5 Gewthln. Salzsäuredampf. Drücken wir, nach A. W. Hofmann's Vorgang, die gleichen Volumina Wasserstoff und Chlor durch gleich grosse Quadrate, in welche wir Symbol und Volumgewicht schreiben und die zwei Volumina der gebildeten Salzsäure durch ein doppelt so grosses Quadrat mit Formel und der dazu gehörigen Gewichtszahl aus, so erhalten wir folgendes Schema:



2 Vol. = 2 Gewthle. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Vol. = 16 Gewthln. Sauerstoff zu 2 Vol. = 18 Gewthln. Wasserdampf: graphisch:

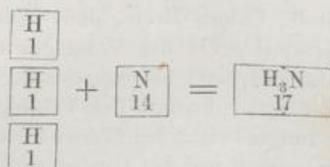


2 Vol. = 17 Gewthln. Ammoniakgas entstehen durch Condensation von 3 Vol. = 3 Gewthln. Wasserstoff und 1 Vol. = 14 Gewthln. Stickstoff, graphisch:

Die Benutzung der Symbole in der Bedeutung der Volumgewichte liefert die Elemente einer die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Affinitätswirkungen gleichzeitig ausdrückenden chemischen Zeichensprache.

Volumetrische Structur der Salzsäure,

des Ammoniaks,

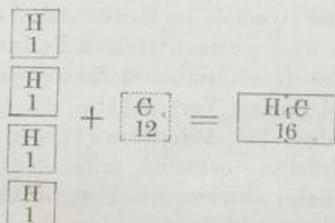


3 Vol. + 1 Vol. = 2 Volumina.

des Gruben-
gases.

Im Grubengase sind nach unseren Erfahrungen und zum Theil hypothetischen Voraussetzungen, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gewthln. mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf = 12 Gewthln. zu 2 Volumina verdichtet.

Graphisch:



4 Vol. + 1 Vol. = 2 Volumina.

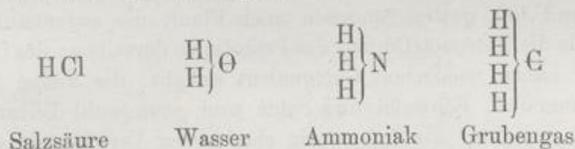
Diese graphischen Darstellungen mit ihren Quadraten lassen die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoffgas, von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf, von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniakgas, endlich von Wasserstoff und Kohlenstoffdampf zu Grubengas auf einen Blick ersehen und lehren gleichzeitig, wie verschiedene Gewichtsmengen der Elemente sowohl wie der erzeugten Verbindungen, natürlich unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur, gleiche Räume erfüllen; sie machen ferner anschaulich, wie bei sehr verschiedenen Volumensverhältnissen der auf einander einwirkenden Bestandtheile, das Volumen der gebildeten Verbindung: das Productvolumen, dieselbe räumliche Grösse darstellt, die das Doppelte jener ist, welche ein Gewichtstheil Wasserstoff beansprucht, demnach 2 Volumina repräsentirt. Die Gewichte dieser Productvolumina sind natürlich ebenfalls doppelt so gross wie die Volumengewichte der betreffenden Verbindungen, da ja diese Productvolumina die Gewichte zweier Volumengewichte darstellen.

Auch die Raumveränderungen, die Condensationen, welche bei der Bildung der als Beispiel gewählten Verbindungen stattfinden, treten bei obigen graphischen Darstellungen deutlich hervor.

Es vereinigen sich zu:

Salzsäure . . .	1 Vol. H	+ 1 Vol. Cl	= 2 Vol.,	keine Condensation
Wasser . . .	2 " H	+ 1 " O	= 2 "	Condensation um $\frac{1}{3}$
Ammoniak . . .	3 " H	+ 1 " N	= 2 "	" " $\frac{1}{2}$
Grubengas . . .	4 " H	+ 1 " C	= 2 "	" " $\frac{3}{5}$

Setzen wir nun an die Stelle der Quadrate die betreffenden Symbole, aber im räumlichen und gewichtlichen Sinne der ersteren, d. h. in jenem der Volumgewichte, wobei wir, um keine Verwirrung anzurichten, die Symbole des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, als auf die von den Verbindungsgewichten abweichenden Volumgewichte (16 und 12) dieser Elemente bezogen, durchstrichen, d. h. Θ und C schreiben, so erhalten wir nachstehende Formelausdrücke für Salzsäure, Wasser, Ammoniak und Grubengas:



wofür wir die noch kürzeren Ausdrücke HCl, $\text{H}_2\Theta$, NH_3 , CH_4 setzen können.

Nun gewinnen diese Formeln gegenüber den älteren eine erweiterte Bedeutung, denn während die letzteren nur über Art und Zahl der Elemente, sowie über ihre Gewichtsverhältnisse Aufschluss geben, lernen wir aus obigen Ausdrücken:

Erweiterte Bedeutung der Volumgewichtformeln gegenüber den Äquivalentgewichtformeln.

- 1) Namen und Zahl der Elemente, welche sich an der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases betheiligen;
- 2) die Verhältnisse, in denen die Elemente in diesen Verbindungen dem Volumen nach vereinigt sind;
- 3) die Verhältnisse, in denen die Elemente darin dem Gewichte nach verbunden sind;
- 4) das Verhältniss der Volumina der vier Verbindungen nach ihrer Bildung, zu den Volumina ihrer bezüglichen Bestandtheile vor der Vereinigung;
- 5) die Volumgewichte oder specifischen Gewichte der vier Verbindungen im Gas- oder Dampfzustande, auf Wasserstoff als Einheit bezogen.

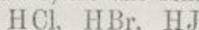
Die Formel $\text{H}_2\Theta$ sagt, dass die Bestandtheile des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff sind, dass sich zu Wasser 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas vereinigen und dass durch die Zersetzung des Wassers auf je 2 Volumina Wasserstoffgas 1 Volumen Sauerstoffgas erhalten wird, dass dem Gewichte nach im Wasser 2 Gewthl. Wasserstoff mit 16 Gewthln. Sauerstoff oder, was dasselbe ist, 1 Gewthl. Wasserstoff mit 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden sind; dass bei der Vereinigung der zwei

Volumina Wasserstoff und des 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasserdampf gebildet werden, sonach das Productvolum nicht gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, sondern um $\frac{1}{3}$ verkleinert ist; endlich dass das Volumgewicht des Wasserdampfes (die Hälfte des Gewichts des Productvolums) auf Wasserstoff als Einheit bezogen 9 ist.

Wir haben keineswegs zufällig die vier Verbindungen als Beispiele gewählt, sondern deshalb, weil sie in gewissem Sinne als Structurmodelle, als Typen anderer Verbindungen ähnlicher Structur und volumetrischer Zusammensetzung zu betrachten sind. Aus der ausführlichen Betrachtung der sogenannten nicht-metallischen Elemente ergibt sich für gewisse Gruppen derselben eine so ausgesprochene Familienähnlichkeit der einzelnen Glieder, dass in der That die Kenntniss der chemischen Verhältnisse des einen, die aller übrigen in sich schliesst. So haben wir Brom und Jod, gewissermaassen auch Fluor, die sogenannten Salzbildner, als die getreuen Copien des Prototypen derselben: des Chlors, erkannt, wir haben wiederholt Gelegenheit gehabt, die vielen Analogien zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen und auch wohl Tellur uns entgegenzutreten zu sehen, wir haben die chemischen Verhältnisse des Stickstoffs und seiner Verbindungen bei Phosphor, Arsen und Antimon vielfach wiedergefunden, wir haben endlich Kohlenstoff, Silicium und Bor in eine verwandte Gruppe zusammenzufassen Gründe gehabt.

Salzsäure kann als Typus des Brom- und Jod- und wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs.

Brom- und Jodwasserstoff sind nach dem Typus des Chlorwasserstoffs zusammengesetzt; die uns bekannten Formeln



haben die gleiche Bedeutung und drücken für alle drei Verbindungen alle die Beziehungen aus, die uns die Formel des Chlorwasserstoffs erschliesst. Setzen wir in das eine Quadrat unserer ersten graphischen Darstellung statt des Symbols Cl und der Zahl 35,5 das Symbol Br und die Zahl 80 und in jenes das Productvolum repräsentirende Doppelquadrat für die Formel HCl und die Zahl 36,5 die Formel HBr und die Zahl 81, so behält diese graphische Darstellung im Uebrigen die gleiche räumliche Bedeutung. Dasselbe gilt nun für den Jodwasserstoff und, wie wir wenigstens aus der Analogie schliessen dürfen, denn die Volumenverhältnisse sind für den Fluorwasserstoff nicht bestimmt, sehr wahrscheinlich auch für diesen.

Wasser als Typus des Schwefel- und Selenwasserstoffs angesehen werden.

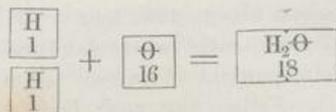
Vergleichen wir den Schwefel- und Selenwasserstoff mit dem Wasser, so gelangen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

So wie zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff unter Verdichtung auf 2 Vol. Wasserdampf zusammentreten, so treten auch 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas und 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Selendampf zu 2 Vol. Selenwasserstoffgas zusammen und unsere graphische Darstellung mit den durchstrichenen Symbolen S und Se für die Volumgewichte des Schwefels und Selens lässt uns die vollkommene räumliche Analogie der drei Verbindungen sofort erkennen:

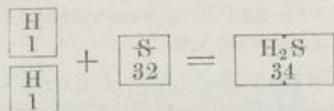
was
alle
Ana
Bet
bin
räu

und
gew
sto
die

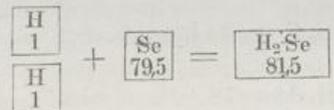
aus
Gew
3 C
auf
det
H₂
Sti
Syn



$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

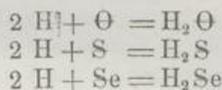


$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Den Analogien nach zu schliessen, würde sich dem Wasser, Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auch der Tellurwasserstoff anreihen, allein es liegen keine Erfahrungen darüber vor und dass man sich von Analogien nicht zu weit fortreissen lassen darf, wird schon die nächste Betrachtung lehren. Wir beschränken uns daher auf die genannten Verbindungen und haben für diese, nachstehende, die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen umfassenden Formelausdrücke:



Drei Verbindungen von grösster Analogie des chemischen Charakters und der Proportionalität der Zusammensetzung im Sinne der Verbindungsgewichte sind Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, deren Zusammensetzung wir immer schon, auch ohne Rücksicht auf die räumlichen Verhältnisse, durch die Formeln



Räumliche Anomalie des Phosphor- und Arsenwasserstoffgases gegenüber dem sonst so ähnlichen Ammoniakgase.

ausdrückten, welche allerdings nur aussagen, dass im Ammoniak auf 3 Gewthle. Wasserstoff 14 Gewthle. Stickstoff, im Phosphorwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 31 Gewthle. Phosphor und im Arsenwasserstoff auf 3 Gewthle. Wasserstoff 75 Gewthle. Arsen enthalten sind. Nun bedeutet uns aber, im Sinne der Volumgewichte gebraucht, die Formel H_3N für das Ammoniak auch seine räumlichen Beziehungen, denn beim Stickstoff fallen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, das Symbol N bedeutet uns 14 Gewthle. und 1 Volumen. Das Productvolumen

men ist, wie wir nun schon wissen, auch hier = 2 Volumina, deren Gewicht durch die Zahl 17 repräsentirt wird; das Gewicht eines Volumens Ammoniakgases, das Volumgewicht desselben, ist mithin, wie auch die obige Tabelle zeigt, 8,5. Fallen nun auch beim Phosphor und Arsen Verbindungsgewicht und Volumgewicht zusammen, so ist Ammoniak ebenso vollständig das Strukturmodell für Phosphor- und Arsenwasserstoff, als es die Salzsäure für Jod- und Bromwasserstoff, das Wasser für Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff ist.

Unter der Voraussetzung gleicher volumetrischer Constitution des Phosphor- und Arsenwasserstoffs müssen die Volumgewichte des Phosphor- und Arsenwasserstoffs 17 und 39 sein, wie sich aus nachstehenden Betrachtungen ergibt:

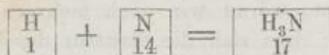
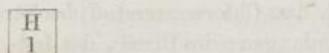
$$\text{H}_3 + \text{P} = \text{H}_3\text{P} = 34 \text{ Gewthle.} = 2 \text{ Vol. } \frac{34}{2} = 17$$

$$\text{H}_3 + \text{As} = \text{H}_3\text{As} = 78 \quad \text{,,} \quad = 2 \quad \text{,,} \quad \frac{78}{2} = 39$$

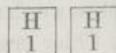
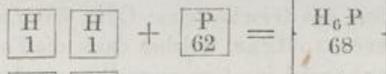
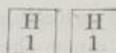
und wie es in der That durch den Versuch bestätigt ist. Allein das Verbindungsgewicht des Phosphors = 31 Gewthle. und jenes des Arsens = 75 Gewthle. fallen nicht mit den Volumgewichten dieser Elemente zusammen, letztere sind vielmehr doppelt so gross wie die Verbindungsgewichte und, wie die obige Tabelle zeigt, durch die Zahlen 62 und 150 repräsentirt. Wir können daher das Symbol P nicht im Sinne des Symbols N, d. h. gleichzeitig für Verbindungs- und Volumgewicht benutzen und die erwartete Unterordnung des Arsen- und Phosphorwasserstoffs unter den Ammoniaktypus ist eine nur unvollständige. Eine jede der drei Verbindungen enthält in 2 Volumina 3 Vol. Wasserstoff, bei einer jeden derselben hat der Versuch genau das Volumgewicht geliefert, welches sich aus der Gewichtsanalyse berechnet, allein die Gewichtsmengen Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche in den drei Verbindungen mit drei Gewichtstheilen Wasserstoff zusammentreten, sind die Gewichte ungleicher Volumina der drei Elemente. Das Verbindungsgewicht des Stickstoffs 14 entspricht einem Volumen, die Verbindungsgewichte des Phosphors 31 und des Arsens 75 entsprechen nur einem halben Volumen.

Wollen wir daher die Zusammensetzung des Phosphor- und Arsenwasserstoffs durch Formeln ausdrücken, welche die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen umfassen, so müssen wir entweder die dem Ammoniakstrukturmodell entsprechende Formel H_3P für den Phosphorwasserstoff aufgeben und das Symbol P im Sinne des Volumgewichts des Phosphors benutzend, die Formel des Phosphorwasserstoffgases H_6P schreiben, oder wir müssen, indem wir die Formeln H_3P und H_3As beibehalten, dessen eingedenk sein, dass die Symbole P und As mit ihrem gewichtlichen Werthe 31 und 75 nur einem halben Volumen entsprechen; im ersteren Falle geht die Analogie mit dem Ammoniak natürlich völlig verloren, im letzteren bleibt sie wenigstens gewichtlich und

räumlich in Bezug auf den Wasserstoff und das Productvolumen erhalten, wie nachstehende graphische Darstellungen anschaulich machen:



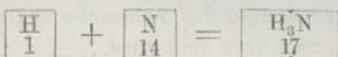
$$3 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$6 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 4 \text{ Vol.}$$

Diese Darstellung lässt sich sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen; wir haben dafür nichts weiter zu thun, als in das Quadrat des Phosphors statt Symbol und Gewicht dieses Elementes As = 150 und in das Quadrat des Productvolumens $\text{H}_6\text{As} = 156$ einzusetzen.

Bei obiger Darstellung geht die räumliche Analogie des Phosphor- und Arsenwasserstoffs mit dem Ammoniak völlig verloren, bei nachstehender aber bleibt sie so gut wie möglich erhalten:



$$3 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$3 \text{ Vol.} + \frac{1}{2} \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Auch hier lässt sich diese Betrachtung sofort auf den Arsenwasserstoff übertragen, wie das näher zu erörtern nach dem Gesagten vollkommen überflüssig ist. Da beide Betrachtungen Anomalien in sich schliessen, deren man eingedenk bleiben muss, so dürfte die letztere als diejenige

welche das Ammoniak als Structurmodell für Phosphor und Arsenwasserstoff aufrecht erhält, den Vorzug verdienen.

Wir haben gezeigt, dass Chlorwasserstoff das Structurmodell für eine Anzahl ähnlicher Verbindungen: des Brom-, des Jod-, wahrscheinlich auch des Fluorwasserstoffs ist, woran wir noch mehrere organische Verbindungen reihen könnten; dass sich die Structur des Wassers in jener des Schwefel- und Selenwasserstoffs wiederfindet und endlich, dass eine Analogie zwischen den Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff, Arsen und Phosphor besteht, welche, wie wir soeben gesehen haben, allerdings eine nur unvollständige ist.

Grubengas kann als Typus für Siliciumchlorid und wahrscheinlich auch für Siliciumwasserstoff angesehen werden.

Die vierte unserer typischen Wasserstoffverbindungen, an welchen wir die Anwendung der Volumgewichte zu einer chemischen Zeichensprache dargelegt haben, das Grubengas: C_2H_4 , kann als Structurmodell für das Siliciumwasserstoffgas, welches dann die Formel SiH_4 erhält und für das Siliciumchlorid insofern angesehen werden, als in letzterem der Wasserstoff des Siliciumwasserstoffs durch Chlor ersetzt gedacht werden kann, wo dann die Formel SiCl_4 alle gewichtlichen und räumlichen Beziehungen in sich schliesst, welche für die Formel des Grubengases Geltung haben.

Von den 16 Elementen, welche wir bisher kennen gelernt haben, sind es nur drei: Tellur, Antimon und Bor, welche wir bei diesen Betrachtungen ausser Spiel lassen mussten, da ihre Volumgewichte direct nicht bestimmbar sind und auch die flüchtigen Verbindungen dieser Elemente nicht hinreichend genau studirt sind, um das hypothetische Volumgewicht des entsprechenden Elementes daraus abzuleiten. Das Fluor kennen wir in freiem Zustande bekanntlich so gut wie gar nicht, allein der Charakter des Fluorwasserstoffs lässt es kaum zweifelhaft, dass er sich dem Chlorwasserstofftypus unterordnet und das Volumgewicht des Fluors dem Verbindungsgewicht gleich zu setzen sein wird.

Vom Standpunkte der neueren Theorie sind die Volumgewichte auch die Verbindungsgewichte.

Wir haben früher Verbindungsgewichte die älteren auf S. 58 aufgeführten Aequivalente genannt, vom Standpunkte unserer neuen Zeichensprache aber sind die Volumgewichte auch die Verbindungsgewichte, demnach $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{Se} = 79,5$, $\text{C} = 12$, $\text{Si} = 28$, ebenso die Verbindungsgewichte, wie $\text{H} = 1$, $\text{Cl} = 1$, $\text{N} = 14$ u. s. w. Alle diese Gewichte erfüllen gleiche Räume, so dass factisch im Sinne unserer neuen chemischen Zeichensprache nur bei Phosphor und Arsen Verbindungs- und Volumgewicht auseinanderfallen. Unsere neuen Verbindungsgewichte, die uns zur Construction von Formeln dienen, welche die räumlichen und gewichtlichen Verhältnisse gleichzeitig ausdrücken, sind daher die in nachstehender Tabelle verzeichneten, welche gleichzeitig auch zur Uebersicht die graphische Darstellung der den Gewichtszahlen entsprechenden Volumina enthält.

wäre
lens,
S, S
Seite
zutri
werd

Name.	Symbole.	Verbindungs- gewichte.	Dazu gehöriges Volumen.
Wasserstoff . . .	H	1	
Chlor	Cl	35,5	
Brom	Br	80	
Jod	J	127	
Fluor	F	19	
Sauerstoff	O	16	
Schwefel	S	32	
Selen	Se	79,5	
Stickstoff	N	14	
Phosphor	P	31	
Arsen	As	75	
Kohlenstoff	C	12	
Silicium	Si	28	

Wenn die älteren Aequivalentgewichte gänzlich ausser Gebrauch wären, so könnten wir bei den Symbolen des Sauerstoffs, Schwefels, Selen, Kohlenstoffs und Siliciums den Horizontalstrich weglassen und O, S, Se, C und Si für die Volungewichte benutzen, wie es in der That von Seite vieler Chemiker geschieht, allein da erstere Voraussetzung nicht zutrifft, vielmehr die älteren Aequivalentgewichte noch vielfach benutzt werden, so erscheint es, um bedenkliche Verwechslungen zu vermeiden,

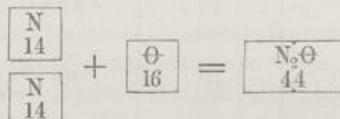
rathsam, die durchstrichenen Symbole für die oben bezeichneten Elemente vorläufig noch beizubehalten.

Volumengewichtsformeln für

Mittelst unserer neuen Zeichensprache lassen sich nun natürlich die gewichtliche und volumetrische Zusammensetzung ausdrückende Formeln für die verschiedensten Verbindungen construiren, wofür wir in Nachstehendem einige Beispiele geben.

Stickstoffoxydul,

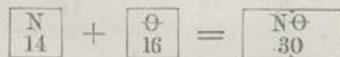
Ein näheres Studium des Stickstoffoxydulgases ergibt, dass es in 2 Volumina, 2 Volumina Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff enthält, was wir in unserer bekannten Weise graphisch wie folgt ausdrücken:



$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Stickstoffoxyd,

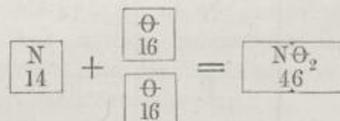
Zu Stickstoffoxyd vereinigen sich, wie wir wissen, 1 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff ohne Condensation, woraus sich nachstehende graphische Darstellung ergibt:



$$1 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

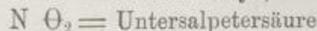
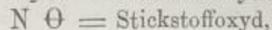
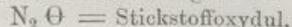
Untersalpetersäure,

In der Untersalpetersäure sind nach unseren Erfahrungen 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Untersalpetersäuredampf verdichtet, demnach:



$$1 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Für welche graphische Darstellungen wir nun die entsprechenden Formeln:

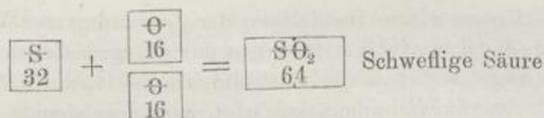


setzen.

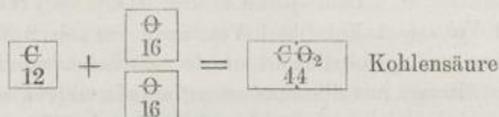
schweflige- und Kohlen- säure.

Aus dem Verhalten der schwefligen Säure ergibt sich, wie wir dieses bereits S. 163 erörtert haben, dass darin 1 Vol. Schwefeldampf mit 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. schwefligsaurem Gas verdichtet sind.

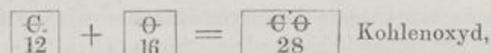
In der Kohlensäure nehmen wir, allerdings hypothetisch, da das Volumgewicht des Kohlenstoffdampfes nicht direct bestimmbar ist, 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Kohlensäuregas condensirt an; im Kohlenoxyde dagegen 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Kohlenoxydgas ohne Condensation vereinigt, was wir in nachstehender Weise graphisch ausdrücken:



$$1 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$1 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$



$$1 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

für welche graphische Darstellungen wir wieder in Formeln schreiben:

SO_2 = schweflige Säure,

CO_2 = Kohlensäure,

CO = Kohlenoxyd.

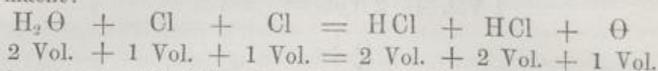
Die Anwendung der Symbole im Sinne der, mit Ausnahme des Phosphors und Arsens, mit den Volumgewichten zusammenfallenden neueren Verbindungsgewichte bringt es mit sich, dass wir, auch abgesehen von den Volumverhältnissen, die Formeln solcher Verbindungen verdoppeln müssen, bei welchen nach der früheren Ausdrucksweise der Sauerstoff mit dem gewichtlichen Werthe von 8, oder der Schwefel mit jenem von 16 in selben angenommen wurde. Wenn in der That 16 Gewichtstheile die geringste Gewichtsmenge des Sauerstoffs ist, die wir in Verbindungen annehmen, so muss die ältere Formel des Stickoxyduls NO in die Formel N_2O umgewandelt, respective gewichtlich verdoppelt werden und wenn wir das Verbindungsgewicht des Schwefels = 32 Gewichtstheile annehmen, so verwandelt sich die ältere Formel der Schwefelsäure HSO_4 in die Formel H_2SO_4 .

Dass bei dieser neueren Ausdrucksweise aber die gewichtlichen Verhältnisse der Bestandtheile von Verbindungen in keiner Weise alterirt werden, liegt Jedem auf der Hand, der dessen eingedenk bleibt, dass die Verbindungsgewichte ja eben nur Verhältnisszahlen sind und es gewichtlich keinen Unterschied macht, ob ich sage: im Wasser seien auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff enthalten, oder ob ich dieses Verhältniss durch die Zahlen 2 und 16 ausdrücke, ob ich das Gewichtsverhältniss des Stickstoffs und Sauerstoffs im Stickoxydul durch die Zahlen 14 und 8, oder durch die doppelt so grossen 28 und 16 bezeichne.

Der grosse Vorzug, welchen die neuere Schreibweise darbietet, die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse gleichzeitig auszudrücken, macht sich natürlich auch bei der Darstellung chemischer Umsetzungen in Formelgleichungen geltend.

Volumengewichtsgleichungen.

Unsere ältere Darstellung der Zersetzung des Wassers durch Chlor: $\text{HO} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{O}$, fasste nur die gewichtliche Seite des Vorgangs ins Auge, während die Formelgleichung $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$ auch die räumliche berücksichtigt, wie nachstehende Darstellung anschaulicher macht:



Diese nun ausführlich erläuterte neue Zeichensprache erscheint gegenüber der älteren unvollkommeneren, als ein unleugbarer Fortschritt und verallgemeinert sich mehr und mehr; von der jüngeren chemischen Generation wird sie beinahe ausschliesslich benutzt und ist namentlich in der organischen Chemie aus Gründen, die wir später erörtern werden, längst die herrschende geworden. Sie möglichst auszubilden, haben wir daher um so mehr Veranlassung, als sie, wie wir sogleich sehen werden, aufs Engste verknüpft ist mit Bestrebungen, in die Natur der Materie und ihrer Metamorphosen einen tieferen Einblick zu gewinnen, als ihn die Erfahrung allein gewähren kann.

Aeltere atomistische Theorie. Neuere atomistische Theorie: Theorie der Molekular- und Atomgewichte.

Aeltere atomistische Theorie.

Bisher haben wir uns fast ausschliesslich auf dem Gebiete von Thatsachen bewegt und nur insofern die Hypothese zu Hülfe genommen, als es sich um die Festsetzung der direct nicht bestimmaren Volumgewichte des Kohlenstoff- und Siliciumdampfes handelte. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, im gewichtlichen und räumlichen Sinne, ist eine vollkommen erhärtete Thatsache, aber über das Warum dieser Erscheinung vermag uns die Erfahrung keinen Aufschluss zu geben, hier treten Hypothese und Speculation in ihre Rechte.

Jeder Versuch, die physikalischen Grundphänomene der Materie: Aggregatzustände, Cohäsion, Verhältniss der Wärme zu letzterer, Theilbarkeit, Spaltbarkeit, Krystallisation, ja selbst die Grundphänomene der Imponderabilien von einem allgemeinen und höheren Gesichtspunkt aufzufassen und tiefer zu begründen, macht für die Physik die Annahme discreter, d. h. räumlich geschiedener unmessbar kleiner Massentheilchen unabweislich, aber nicht minder sind es die in das Gebiet der Chemie fallenden Erscheinungen der Allotropie, der Isomerie (die wir erst in der organischen Chemie kennen lernen werden) und vor Allem die der chemischen Proportionslehre zu Grunde liegenden Thatsachen, welche zu derselben Hypothese drängen.

Die Naturforscher sind gegenwärtig darüber einig, dass der Raum, welchen die wägbare Materie einnimmt, keineswegs gleichmässig und continuirlich mit Materie erfüllt ist, sondern dass die Materie als ein Aggregat von ungezählten und unmessbar kleinen Massentheilchen zu betrachten sei, zwischen denen sich überall Zwischenräume befinden.

Dagegen, dass diese Zwischenräume als eigentlich leere Räume im Sinne des Vacuums zu betrachten seien, sprechen gewichtige Gründe, keineswegs aber sind sie von wägbarer Materie erfüllt. Mögen wir sie mit dem Lichtäther, dem elektrischen Fluidum oder sonst mit Aehnlichem vergleichen, nennen wir sie, wie es wohl geschieht, Kraftsphären, Wärmesphären, sicher ist es, dass wir über ihre Natur uns im Dunkeln befinden, aber ebenso sicher, dass für unsere nun folgende Betrachtung die Natur derselben von keinem unmittelbaren Belange ist.

Die Betrachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie führt uns weiterhin zu dem Schlusse, dass die Theilbarkeit derselben insofern eine begrenzte sei, als über eine gewisse Grenze hinaus, die Theilung nicht mehr fortgesetzt werden kann, ohne ungleichartige Theilungsstücke zu liefern. Diese Betrachtung, auf welche wir unten zurückkommen, liefert uns nicht mehr weiter theilbare unmessbar kleine Theilchen: Atome (von α privat. und $\tau\epsilon\mu\nu\omicron$, ich schneide) der Physiker.

Physikalische Atome.

Die Atome haben unter gewissen Umständen das Bestreben, sich einander zu nähern, sie gehorchen einer Attractionskraft, unter anderen Umständen dagegen stehen sie unter dem mehr oder weniger sich geltend machenden Einflusse einer Repulsivkraft, welche es bewirkt, dass sie sich von einander entfernen. Im ersten Falle sind ihre Zwischenräume natürlich am kleinsten, im letzteren ebenso natürlich am grössten. Im Sinne dieser Theorie besteht das Wesen der Ausdehnung der Körper durch Wärme und ihre Zusammenziehung auf einen kleineren Raum durch Abkühlung nicht darin, dass die Atome selbst ihr Volumen vergrössern oder verkleinern, sondern in der Erweiterung oder Verengerung der Zwischenräume, oder was dasselbe ist, in einer wechselseitigen Näherung und Entfernung der Atome.

In den festen Körpern sind sich die einzelnen Atome am nächsten, die Attractionskraft überwiegt; in den Flüssigkeiten sind sie zwar weiter von einander entfernt, daher ihre grössere Beweglichkeit, ihr Uebereinandergleiten, aber immerhin ist noch Attraction vorhanden, wengleich bereits so geschwächt, dass die Atome dem Gravitationsgesetze folgend sich in horizontalen Schichten lagern; in Gasen und Dämpfen endlich haben die Atome das Bestreben, sich nach allen Richtungen von einander zu entfernen, sie stossen sich ab, sie folgen nur noch der Repulsivkraft. Die Zwischenräume sind daher hier natürlich am grössten und die materiellen Punkte, die physikalischen Atome, gegen sie verschwindend klein.

Nimmt man nun an, dass alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer, die Atome verschiedener Körper aber verschieden schwer sind, fernerhin, dass in chemischen Verbindungen die Bestandtheile noch als solche enthalten sind und in der Verbindung discrete Räume erfüllen, dass folgerichtig chemische Verbindungen durch Aneinanderlagerung und chemische Bindung der Atome der Bestandtheile entstehen, so erklärt die ältere atomistische Theorie im Allgemeinen die Unveränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung.

Wie schwer ein einzelnes Atom eines Körpers sei, ist natürlich direct nicht zu ermitteln und wird niemals zu ermitteln sein; man kann aber auf das Gewichtsverhältniss der Atome verschiedener Körper schliessen, wenn man das Gewichtsverhältniss kennt, in welchem sich Ansammlungen solcher Atome miteinander chemisch vereinigen; da alle Atome eines Körpers einander gleich und gleich schwer sind, so wird das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten ihrer Atome stehen.

Nehmen wir an, dass die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlagerung der Atome der Elemente entstehen, so sind in ersteren natürlich chemisch zusammengesetzte (physikalische) Atome enthalten und da alle Gründe, welche uns zur Annahme kleinster discreter, physikalisch nicht mehr weiter theilbarer Massentheilen drängten, für Elemente so gut wie für chemisch zusammengesetzte Körper gelten, so müssen wir schliessen, dass die zusammengesetzten Atome von einer Wärme- oder Kraftsphäre umhüllt und in dieser Beziehung den Atomen der Elemente gleich seien.

Versuch, die älteren Aequivalentgewichte mit den Atomgewichten zu identificiren.

Gehen wir nun von allen diesen Voraussetzungen aus und halten wir sie für hinreichend begründet, so ist es das Nächstliegende, daraus den weiteren Schluss zu ziehen, dass die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen unzerlegbaren und zerlegbaren Körper durch die Verbindungsgewichte derselben ausgedrückt werden. Die älteren Verbindungsgewichte (Aequivalente) wären dann die Atomgewichte und könnten in diesem Sinne gebraucht werden.

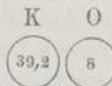
Dass die Körper sich nur nach Aequivalenten vereinigen, ist dann eine natürliche Folge der Untheilbarkeit der Atome. Es vermag sich wohl ein Atom mit einem anderen Atome zu vereinigen, aber nicht $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Atom, da die Atome nicht weiter theilbar sind.

Das Gesetz der multiplen Proportionen findet in dieser Voraussetzung ebenfalls seine ganz natürliche Erklärung. Es kann sich nämlich:

1	Atom A	an	1	Atom B		
1	"	A	"	2	"	B
1	"	A	"	3	"	B
2	"	A	"	3	"	B

lagern, nicht aber $2\frac{1}{2}$ Atom A an $4\frac{5}{10}$ Atome B u. s. f. Es müssen mit anderen Worten die Gewichtszahlen der sich vereinigenden Körper einfache Multipla vom Gewichte des Atoms sein.

Da ein zusammengesetztes Atom durch Aneinanderlagerung einfacher entsteht und ein zusammengesetztes Atom mechanisch nicht theilbar ist, so ist es klar, dass das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile sein muss. Ein Atom Kali besteht, wie nachstehende Zeichnung versinnlicht, aus einem Atom K und einem Atom O.



Es wägt daher 47,2, d. h. das Atomgewicht oder Aequivalentgewicht des Kalis ist 47,2 u. s. w.

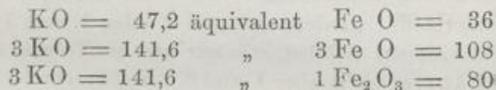
Die Atomgewichte und Aequivalentgewichte wären demnach gleichbedeutend, Atomgewicht und Aequivalent fielen zusammen. In der That wurden diese Ausdrücke früher meist in diesem Sinne gebraucht.

Es giebt jedoch Fälle, wo ein Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen thatsächlich zu Tage tritt, oder auf Grund gewisser, aus gewissen Thatsachen sich ergebender Folgerungen von den Chemikern angenommen werden muss.

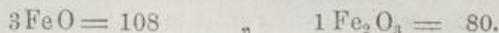
Ersteres ist z. B. der Fall bei dem Eisenoxydul und Eisenoxyd. Die Formel des Eisenoxyduls ist FeO , jene des Eisenoxyds Fe_2O_3 . Es können dies allerdings die Atomgewichte dieser beiden Basen sein, aber nicht ihre Aequivalentgewichte, denn unter Aequivalentgewicht versteht man bekanntlich das Gewichtsverhältniss, in welchem sich die Körper mit einander verbinden und in welchem sie sich in Verbindungen vertreten.

Aequivalentgewicht und Atomgewicht fallen nicht immer zusammen.

Das Eisenoxydul ist in seinen neutralen Salzen mit einem Aequivalent Säure verbunden, das Eisenoxyd aber mit drei. Um das Eisenoxydul im schwefelsauren Eisenoxydul durch Kali zu vertreten, ist 1 Aequivalent Kali nöthig, um das Eisenoxyd im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd zu ersetzen, sind 3 Aequivalent Kali erforderlich, um ferner im neutralen schwefelsauren Eisenoxyd das Eisenoxyd durch Eisenoxydul zu ersetzen, wären für 1 Aequivalent Eisenoxyd 3 Aequivalente Eisenoxydul nöthig. Es sind demnach:



und sonach:



Um also ein Atomgewicht Eisenoxyd zu ersetzen, sind drei Atomgewichte Eisenoxydul nöthig, es können also 80 und 36 nicht äquivalent sein, sondern 80 und 108 sind äquivalent.

Wir haben als Aequivalent und Atomgewicht des Stickstoffs 14, als solches des Wasserstoffs 1 angenommen. 14 und 1 sind in der That die Atomgewichte dieser Elemente, aber es sind sich diese Gewichtsmengen nicht äquivalent, denn um im Chlorstickstoff $= \text{Cl}_3\text{N}$, den Stickstoff durch Wasserstoff zu ersetzen, habe ich 3 Atome H nöthig, es sind demnach 1 Gewichtsth. H und 4,67 Gewichtsth. N äquivalent.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie thatsächlich Aequivalent und Atomgewicht auseinanderfallen können.

Es sollte sich, nachdem die Aequivalente eine Zeit lang so ziemlich allgemein mit den Atomgewichten identificirt wurden, bald zeigen, dass diese Identificirung nicht consequent durchführbar sei und zwar gaben zu dieser Erkenntniss die Bestrebungen Veranlassung, die Gesetzmässigkeit der chemischen Wirkungen auch in räumlicher Beziehung aus der atomistischen Theorie abzuleiten.

Stehen die Volumgewichte in so naher Beziehung zu den Verbindungsgewichten, dass sie in der That zusammenfallen oder dazu in einfachem Zahlenverhältnisse stehen, so stehen sie in derselben nahen Beziehung zu den Atomgewichten und müssen entweder diese selbst oder Multipla derselben, keineswegs können sie aber Bruchtheile derselben sein, weil ja dies dem Begriffe des Atoms geradezu widerspräche. Diese factisch bestehende nahe Beziehung der Volumgewichte zu den Verbindungs- resp. Atomgewichten, so wie die dem Mariotte'schen Gesetz zu Grunde liegenden Erscheinungen: die gleichmässige räumliche Ausdehnung aller Gase im Verhältnisse ihrer Erwärmung, ihre gleichmässige Zusammendrückbarkeit führten zu der allerdings hypothetischen aber einfachsten Annahme, dem Hauptsatze der sogenannten Volumtheorie:

Hauptsatz
der Volum-
theorie,

dass die Anzahl der Theilchen, in welche sich ein fester oder flüssiger Körper beim Uebergang in den Gaszustand auflöse, in gleichen Rauntheilen aller Gase, unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, gleich gross sei, ein Satz, den die atomistische Theorie in ihrem Sinne so aussprach:

in atomisti-
schem Sinne
gedeutet.

Gleiche Volumina der verschiedenen Gase enthalten unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen eine gleiche Anzahl von Atomen.

Acceptirt man den Satz in dieser Fassung, so ist es mit der Identität der älteren Verbindungs- und der Atomgewichte zu Ende und es erschienen nun als streng logische Folgerung, die Volumgewichte als die Atomgewichte. Dann sind nicht mehr 1 und 8 die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sondern 0,5 und 8 oder 1 und 16, denn diese letzteren Gewichtsmengen erfüllen, wie wir aus der Tabelle auf S. 372 ersehen, gleiche Räume, nicht aber 1 und 8. Nicht mehr 16 und 35,5 sind die Atomgewichte des Schwefels und Chlors, sondern 32 und 35,5 oder 16 und 17,75, denn diese relativen Gewichtsmengen Schwefeldampf und Chlorgas erfüllen gleiche Räume.

Auch die
Volumge-
wichte fal-
len nicht
immer mit
den Atom-
gewichten
zusammen,

Setzen wir nun die Volumgewichte den Atomgewichten gleich, so drückt das räumliche Verhältniss bei der chemischen Vereinigung von Gasen oder Dämpfen, auch das Verhältniss der sich vereinigenden Atome aus. Zu Wasser vereinigen sich + 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff, d. h. es treten zu Wasser 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammen, Wasserstoff und Chlor vereinigen sich zu gleichen Volumina, d. h. die Salzsäure besteht aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, die Formel H_3N lautet nun: im Ammoniak sind 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Stickstoff verbunden u. s. w.

Allein der Versuch, diese Betrachtung zu verallgemeinern, führte bald und zwar in Folge einer in der älteren atomistischen Theorie liegenden, nicht gerechtfertigten Identificirung der physikalischen und chemischen Atomen zu so unlösbar scheinenden inneren Widersprüchen, dass man die ganze Theorie fallen liess und wieder zu den alten Verbindungsgewichten zurückkehrte, die man ausschliesslich in ihrer gewichtlichen Bedeutung benutzte. Nicht die schon weiter oben erör-

terte volumetrische Anomalie des Phosphors und Arsens war die Hauptklippe, an der die ältere atomistische Theorie scheiterte, sondern die Volumgewichte zusammengesetzter Körper waren es. War die der älteren atomistischen Theorie zu Grunde liegende Anschauung richtig, so waren die Volumgewichte zusammengesetzter Körper die Gewichte der zusammengesetzten Atome; die zusammengesetzten Atome entstehen aber nach der atomistischen Theorie durch Aneinanderlagerung einfacher Atome und die Gewichte der zusammengesetzten Atome müssen daher = der Summe der Gewichte der in der Verbindung enthaltenen einfachen Atome sein.

woran die
ältere ato-
mistische
Theorie
scheiterte.

Nun ist aber, um an einem Beispiel die Unhaltbarkeit der Identifizirung von Volumgewicht und Atomgewicht bei zusammengesetzten Körpern zu zeigen, wie wir aus der Tabelle S. 363 ersehen, das Volumgewicht des Chlorwasserstoffgases 18,25 und diese Zahl repräsentirte gleichzeitig das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms Salzsäure; ein zusammengesetztes Atom Salzsäure besteht aber aus einem Wasserstoff- und aus einem Chloratom, aber ein Atom Chlor wägt allein schon 35,5, wozu noch 1 für das Gewicht eines Wasserstoffatoms kommt; ein zusammengesetztes Atom Chlorwasserstoffgas würde demnach nur halb so viel wägen, als das Gewicht der beiden einfachen Atome beträgt; ein innerer Widerspruch, den wir nur dadurch beseitigen können, dass wir annehmen, das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms sei gleich dem doppelten Volumgewicht desselben, wodurch aber natürlich der auf gas- oder dampfförmige Elemente und Verbindungen ausgedehnte Satz, wonach in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten sei, seine Geltung verliert.

Die neuere Chemie hat die Betrachtungen über das Verhältniss der Volumgewichte zu den Atomgewichten wieder aufgenommen und eine Theorie zur Geltung zu bringen gesucht, die obgleich ebenfalls auf hypothetischer Grundlage fussend, die Inconsequenzen der älteren atomistischen Theorie glücklich vermeidet und von viel allgemeinerer Durchführbarkeit ist. Sie fusst zunächst auf einer scharfen Unterscheidung der Begriffe des physikalischen Atoms, welches sie Molekül nennt und des chemischen Atoms, in der That zweier Begriffe, welche sich keineswegs decken und deren Verwechslung die ältere atomistische Theorie zu Falle gebracht hatte.

Neuere ato-
mistische
Theorie.

Sie fusst auf
der Unter-
scheidung
von physi-
kalischen
und che-
mischen
Atomen.

Ein physikalisches Atom (Molekül) ist ein aus rein physikalischen Prämissen abgeleiteter Begriff, es ist ein unmessbar kleines Theilchen, welches durch physikalische Kräfte (mechanische Kraft, Wärme) nicht mehr weiter getheilt werden kann, ohne in ungleichartige Theilungsstücke zu zerfallen. Ein Molekül Zinnober z. B. ist ein unmessbar kleines Zinnobertheilchen, welches bei weiter fortgesetzten Theilungsversuchen in ein Schwefel- und in ein Quecksilbertheilchen zerfällt, ein Molekül Wasserstoff ist ein unmessbar kleines Wasserstofftheilchen,

Molekül.

welches, wenn es überhaupt noch weiter theilbar ist, Theilungsstücke geben muss, die dem Wasserstoffmolekül ungleich sind.

Chemisches Atom.

Ein chemisches Atom dagegen ist ein aus chemischen Anschauungen hervorgegangener Begriff, wir haben uns darunter ein unmessbar kleines Theilchen eines Körpers zu denken, welches nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Sinne untheilbar ist, welches für uns wenigstens auch keine ungleichartigen Theilungsstücke mehr liefern kann.

An und für sich ist es allerdings möglich, dass ein physikalisches Atom zugleich ein chemisches ist und zwar bei den sogenannten unzerlegbaren Körpern, den Elementen; aber bei den zusammengesetzten Körpern, bei den chemischen Verbindungen, ist es selbstverständlich, dass physikalisches Atom (Molekül) und chemisches Atom nicht zusammenfallen können, denn ein physikalisches Atom (Molekül) Chlorwasserstoff z. B. kann immerhin noch weiter zerfallen, in ein Chlor- und ein Wasserstoffatom: in chemische Atome.

Der Hauptsatz der Volumtheorie bezieht sich nur auf physikalische Atome (Moleküle).

Es ist fernerhin hervorzuheben, dass, was von der älteren atomistischen Theorie ebenfalls nicht berücksichtigt wurde, der für dieselbe so wichtig gewordene Satz der Volumtheorie, wonach in gleichen Volumina aller Gase und Dämpfe unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur eine gleiche Anzahl unmessbarer materieller Theile (*molecules intégrantes*) enthalten sei, nur aus den physikalischen Eigenschaften der Gase, namentlich aus ihrer Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit abgeleitet ist und sich, da alle chemischen Anschauungen dabei ausgeschlossen sind, auf Atome im physikalischen Sinne: auf Moleküle, nicht aber auf chemische Atome bezieht. Wenn physikalische Gründe uns bestimmen, in gleichen Räumen aller Gase, demnach auch zusammengesetzter, eine gleiche Anzahl von physikalischen Atomen (Molekülen) anzunehmen, so folgt daraus durchaus nicht, dass darin auch eine gleiche Anzahl chemischer Atome enthalten sein müsse.

Moleküle zusammengesetzter Körper

sind nothwendiger Weise Aggregate von Atomen.

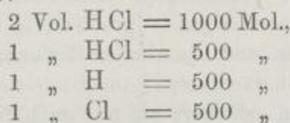
Setzen wir nun, nachdem wir den Unterschied von beiden Arten der Atome genügend erörtert haben, für physikalisches Atom die Bezeichnung Molekül und verstehen wir unter Atom immer nur chemische Atome; so folgt aus unseren Betrachtungen: dass die Moleküle zusammengesetzter Gase, d. h. gasförmiger chemischer Verbindungen, nothwendigerweise Aggregate von Atomen sein, unter allen Umständen mehr wie 1 Atom enthalten müssen, während diese Betrachtungen uns darüber, ob die Moleküle elementarer Gase mit ihren Atomen zusammenfallen, noch im Unsicheren lassen.

Halten wir an dem Satze fest, dass gleiche Volumina elementarer und zusammengesetzter Gase unter gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so gelangen wir an der Hand dieses Satzes bald zu der Schlussfolgerung, dass auch bei den elementaren Gasen die Begriffe von Molekül und

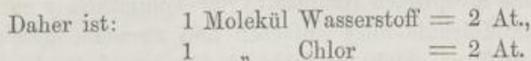
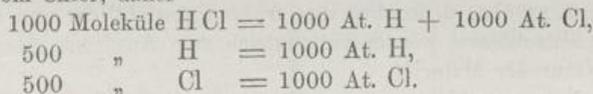
Atom nicht nothwendig zusammenfallen, ja in den meisten bekannten Fällen sogar factisch auseinanderfallen.

Auch bei elementaren Gasen fallen Molekül und Atom nicht nothwendig zusammen.

Das Productvolumen des Chlorwasserstoffgases ist, wie wir weiter oben S. 364 entwickelt haben, = 2 Volumina. Nehmen wir nun an, die Anzahl der Moleküle in diesen 2 Vol. wäre = 1000, so haben wir folgenden Kettenschluss:



Ein Molekül Chlorwasserstoff besteht aber aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor, daher

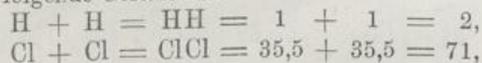


Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Körper zeigt uns, dass so wie beim Wasserstoff und beim Chlor, so auch bei den übrigen der von uns bisher in den Kreis dieser Betrachtung gezogenen Elementen, ein Molekül derselben immer mehr wie ein Atom enthält.

Gehen wir zur gewichtlichen Seite der Frage über, so ist es klar, dass die Gewichte der Moleküle und Atome verschiedene Grössen darstellen. Die Atomgewichte werden die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente sein, welche in ein Molekül einer Verbindung eingehen. Die kleinste Gewichtsmenge von Wasserstoff nun, welche in einem Molekül Salzsäure enthalten ist, ist 1; die kleinste Gewichtsmenge Chlor in einem Molekül Salzsäure ist 35,5; die kleinste Gewichtsmenge Sauerstoff in einem Molekül Wasser ist 16, u. s. w.; mit einem Worte: unsere Volumgewichte, die wir bei Begründung unserer neuen Formelschreibweise und zwar mit ihrem gewichtlichen und räumlichen Werthe benutzt haben, gewinnen nun eine tiefere Bedeutung, es sind die Atomgewichte im soeben entwickelten Sinne der chemischen Atome. Dass aber auch bei den elementaren Gasen die Gewichte der Moleküle und Atome verschieden sind, wenigstens bei denen, welche wir bisher kennen gelernt haben, ergiebt sich aus der beim Wasserstoff und Chlor beispielsweise aufgezeigten mehratomigen Structur derselben.

Atomgewichte und Molekulargewichte.

Wenn ein Wasserstoffmolekül und ein Chlormolekül je 2 Atome Wasserstoff und Chlor enthalten, so nehmen die Formeln des Wasserstoff- und Chlormoleküls folgende Gestalt an:



oder es sind mit Worten die Molekulargewichte = der Summe der Gewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome.

Unsere bisherigen, im Sinne der Volumgewichte benutzten Symbole der Elemente drücken natürlich nicht ihre Moleküle, sondern ihre Atome aus; H ist 1 Atom Wasserstoff, HH ein Molekül Wasserstoff, dagegen aber bedürfen die Formeln der Verbindungen, welche ja die Gewichte der Productvolumina ausdrücken, keinerlei Aenderung; sie sind die Formeln je eines Moleküls der Verbindung. Die Formel HCl ist die Formel eines Moleküls Chlorwasserstoffgas. Ihre frühere Bedeutung beschränkte sich auf die gewichtlichen und räumlichen Beziehungen der Elemente und auf den Raum des Productvolumens, im Sinne der atomistisch-molekularen Theorie dagegen erläutert sie uns auch die atomistische Structur der Salzsäure und die zweiatomige Natur des Chlorwasserstoffmoleküls. Unsere Volumgewichts-Formeln werden damit zu atomistischen Molekularformeln, d. h. ohne ihre frühere gewichtliche und räumliche Bedeutung einzubüssen, werden sie zugleich zum Ausdruck einer Theorie über die Natur der Materie.

Im Lichte der neueren atomistischen Theorie werden die Volumgewichtsformeln zu atomistischen Molekularformeln.

Nach dem von uns acceptirten Hauptsatze der Volumtheorie müssen nothwendigerweise die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase gleiche Räume erfüllen. Steht es demnach für uns fest, dass das Volumen eines Moleküls Chlorwasserstoffgas nach der von uns für volumetrische Verhältnisse benutzten Volumeinheit zwei Volumina beträgt, d. h. doppelt so gross ist, wie jenes eines Atoms Wasserstoff, so müssen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase auf denselben Raum bezogen werden.

Die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome einfacher und der Moleküle einfacher und zusammengesetzter Gase bringen nachstehende Tabellen zur Uebersicht:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente:

Atom-, Volum- und Molekulargewichte einiger Elemente.

Elemente.	Atomgewichte.	Dazu gehörige Volumina.	Volumgewichte.	Dazu gehörige Volumina.	Molekulargewichte.	Dazu gehörige Volumina.
Wasserstoff	1	H	1	H	2	HH
Chlor . .	35,5	Cl	35,5	Cl	71	ClCl
Sauerstoff .	16	O	16	O	32	OO
Stickstoff .	14	N	14	N	28	NN
Phosphor .	31	P	62	PP	124	PPPP
Arsen . .	75	As	150	AsAs	300	AsAsAsAs

Mo

neue
so w
S. 36
lung
hall
Wir
Jod
Selen
gewi
wäh
der
Bron
mol
Phos

Molekulargewichte und dazu gehörige Räume einfacher und zusammengesetzter Gase:

Molekulargewichte einfacher und zusammengesetzter Gase.

Elemente und Verbindungen.	Molekulargewichte.	Dazu gehörige Volumina.
Wasserstoff	2	HH
Chlor	71	ClCl
Sauerstoff	32	O O
Stickstoff	28	NN
Phosphor	124	PPPP
Chlorwasserstoff	36,5	HCl
Wasser	18	H ₂ O
Ammoniak	17	H ₃ N
Phosphorwasserstoff	34	H ₃ P

Zur ersteren Tabelle ist zu bemerken, dass die Atomgewichte mit den neueren Verbindungsgewichten der Tabelle auf S. 372 zusammenfallen, so wie dass diese Atomgewichte, wie übrigens auch schon aus der Tabelle S. 363 sich ergibt, mit Ausnahme des Phosphors gleichzeitig die Volumgewichte sind, das Atomgewicht des Phosphors dagegen ist das eines halben Volumens, ein Volum Phosphor enthält daher zwei Atome. Wir wissen übrigens bereits aus früheren Betrachtungen, dass sich Brom und Jod ebenso genau ihrem Prototyp Chlor anschliessen, wie Schwefel und Selen dem Sauerstoff, dass endlich auch, hypothetisch wenigstens, Volumgewicht und Atomgewicht bei Kohlenstoff und Silicium zusammenfallen, während dagegen das Arsen dasselbe anomale Volumverhältniss zeigt, wie der Phosphor. Hieraus folgt, dass die Structur des Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen-, Kohlenstoff- und Siliciummoleküls eine zweiatomige ist, dass dagegen in einem Molekül Phosphor und Arsen vier Atome enthalten sind.

Aus der zweiten Tabelle ergibt sich, dass die Moleküle von Elementargasen ebenso, wie jene zusammengesetzter Gase gleiche Räume erfüllen und zwar durch zwei Volumina repräsentirt sind, zugleich aber, dass die Moleküle zusammengesetzter Gase dadurch entstehen, dass sich bei der Vereinigung die Moleküle der Elementargase in ihre Atome spalten. Das Molekül Wasserstoff enthält 2 Atome, von diesen beiden Atomen ist aber im Salzsäuremolekül nur eines enthalten, und genau dasselbe gilt vom Chlor u. s. w.

Nach diesen Betrachtungen können wir Atom und Molekül in folgender Weise definiren:

Definition
von Atom
und Mo-
lekül.

Atom ist das Minimalgewicht eines Elementes, welches in eine chemische Verbindung einzutreten vermag. **Molekül** das Minimalgewicht eines Elementes, oder einer Verbindung, welches in freiem Zustande existiren kann.

Die Moleküle erscheinen gewissermaassen als Verbindungen gleichartiger oder ungleichartiger Atome; ungleichartiger bei zusammengesetzten Gasen, gleichartiger bei den Elementargasen. Es ist nun allerdings begreiflich, dass auf den ersten Blick die Annahme, es könne zwischen zwei gleichartigen Atomen eine chemische Anziehung stattfinden, etwas Widerstrebendes hat, denn die Affinität war uns bisher ausschliesslich eine Kraft der Anziehung zwischen ungleichartigen Körpern. Aber dennoch kann die Kraft, welche die zwei Atome im Wasserstoffmolekül zusammenhält, keine physikalische Kraft sein, denn ein Molekül Wasserstoff ist ja eben ein physikalisches Atom, d. h. ein auf physikalischem Wege nicht weiter theilbares Theilchen, es muss eine chemische Anziehung angenommen werden, die die Atome in den Molekülen elementarer Gase zusammenhält, die wir uns aber allerdings nicht so mächtig zu denken nöthig haben, wie die zwischen ungleichartigen Atomen sich geltend machende. Lange bevor die atomistische-molekulare Theorie geboren war, hatte man von verschiedenen Seiten und von verschiedenen Gesichtspunkten aus ähnliche Ansichten, allerdings ziemlich unvermittelt ausgesprochen und die Allotropie überhaupt, namentlich aber die verschiedenen Modificationen des Sauerstoffs (Ozon, Antozon, gewöhnlicher Sauerstoff) gaben dazu mehrfachen Anstoss.

Die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen der Atome derselben, giebt die befriedigendste Erklärung für die Erscheinungen des *status nascendi*.

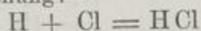
Wir heben hier besonders hervor, dass die Annahme, die Moleküle der Elementargase seien Verbindungen von Atomen derselben, die einfachste und befriedigendste Erklärung für die auffallenden Erscheinungen des *status nascendi* in sich schliesst. Die Thatfache, dass Sauerstoff, Wasserstoff und andere Elemente im sogenannten freien Zustande im Allgemeinen nur schwache Affinitäten zeigen, während sie im *status nascendi* so sehr viel leichter Verbindungen eingehen, findet ihre vollkommene Erklärung, wenn wir annehmen, die Elemente im freien Zustande enthielten ihre Atome zu Molekülen verbunden, im *status nascendi* dagegen seien diese Atome isolirt. In ersterem Falle ist, bevor ein Atom

eine neue Verbindung eingehen kann, erst die Kraft zu überwinden, durch welche es in dem Moleküle von den übrigen Atomen desselben festgehalten wird; im zweiten Falle ist kein solches Hinderniss zu besiegen, die Atome bringen ihre ganzen freien Affinitäten mit.

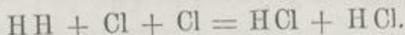
In der organischen Chemie werden wir mancherlei Thatsachen kennen lernen, welche ebenfalls in der atomistischen Structur der Moleküle des Wasserstoffs, Chlors u. s. w. ihre ungezwungenste Erklärung finden.

Die Annahme eines Unterschieds zwischen Molekül und Atom, Molekular-
formelgleichungen. zwischen Molekulargewicht und Atomgewicht bedingt consequenter Weise eine andere Art von Formelgleichungen.

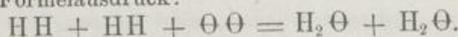
Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure, welche wir früher durch die atomistische Formelgleichung:



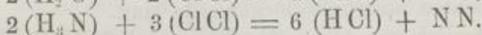
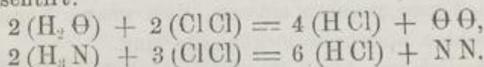
ausgedrückt haben, verwandelt sich nach molekularer Ausdrucksweise in die Gleichung:



Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser gewinnt nun folgenden Formelausdruck:



Die Zersetzungen des Wassers und des Ammoniaks durch Chlor werden durch nachstehende zusammengezogene molekulare Formelgleichungen repräsentirt:



Die Molekulargewichte unserer bisher ausschliesslich betrachteten Elemente sind die doppelten Volumgewichte derselben; die Molekulargewichte ihrer wechselseitigen chemischen Verbindungen sind die Gewichte ihrer Productvolumina, oder was dasselbe ist, die Summe der Gewichte der in einem Molekül derselben vereinigten Atome. Dies ist in der That die Regel, allein diese Regel ist nicht ohne Ausnahme; ein näheres Studium zweier Metalle: des Quecksilbers und des Cadmiums, führt uns nämlich zu dem Schlusse, dass bei diesen Elementen, was durch unsere oben gegebene Definition auch gar nicht ausgeschlossen ist, die Begriffe von Atom und Molekül zusammenfallen. So wie Phosphor und Arsen, so verhalten sich auch Quecksilber und Cadmium räumlich anomal, aber nach der entgegengesetzten Seite. Während nämlich bei Phosphor und Arsen ihre Atomgewichte nur ihre halben Volumgewichte darstellen, sind die Atomgewichte des Quecksilbers und Cadmiums ihre doppelten Volumgewichte, ihre Atome sind räumlich und gewichtlich zugleich ihre Moleküle, der dem Quecksilber- und Cadmiumatom zugehörige Raum ist der den Molekülen zukommende, nach unserer für räumliche Verhältnisse gewählten Volumeneinheit = 2 Volumina, wie nachstehendes Schema veranschaulicht:

Element.	Atom.	Molekül.
Wasserstoff	$\boxed{\text{H}}$	$\boxed{\text{HH}}$
Phosphor	$\boxed{\text{P}}$	$\boxed{\text{PPPP}}$
Arsen	$\boxed{\text{As}}$	$\boxed{\text{AsAsAsAs}}$
Quecksilber	$\boxed{\text{Hg}}$	$\boxed{\text{Hg}}$
Cadmium	$\boxed{\text{Cd}}$	$\boxed{\text{Cd}}$

Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse des Molekulargewichts.

Unter 14 Elementen, deren Molekulargewichte auf directem oder indirectem Wege bestimmt wurden, sind es zwar nur 4, bei welchen sich die normale zweiatomige Structur des Moleküls nicht wiederfindet, aber wenn man in Rechnung zieht, dass auch bei den noch übrigen 10 Elementen das Molekulargewicht keineswegs mit gleicher Sicherheit bestimmt ist, wird man zugeben müssen, dass unsere Kenntnisse von den Molekulargewichten noch sehr lückenhafte sind.

Schwierigkeit der Bestimmung des Atomgewichts derjenigen Elemente, deren Dampfdichte nicht direct bestimmt werden kann.

Es ist nämlich vor Allem die Schwierigkeit, das Atomgewicht derjenigen Elemente zu ermitteln, deren Dampfdichte, d. h. deren Volumgewicht, ihrer Feuerbeständigkeit oder Schwerflüchtigkeit halber, nicht direct bestimmt werden kann, welche auch die Bestimmung der Molekulargewichte geradezu unmöglich oder doch jedenfalls unsicher macht.

In solchen Fällen müssen wir zur Ermittlung des Atomgewichts indirecte Methoden einschlagen; die am gewöhnlichsten zur Anwendung kommenden sind folgende:

Indirecte Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte.

1) Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Verbindungen der fraglichen Elemente mit Wasserstoff und mit Chlor, und Gewichtsbestimmung der in dem normalen Productvolumen (= 2 Vol.) enthaltenen Menge des nicht- oder schwerflüchtigen Elementes, wobei in der Regel vorausgesetzt wird, dass diese Gewichtsmenge einem Atom entspricht, was allerdings immer die einfachste, aber durchaus nicht die einzig mögliche Annahme ist. Auf diesem Wege sind z. B. die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Siliciums bestimmt.

2) Analogien der Zusammensetzung und Zersetzungen, wobei zunächst wieder die Regel gilt, bei der Construction der Moleküle die Elemente in der kleinsten Anzahl von Atomen zusammentreten zu lassen, welche mit der durch die Gewichtsanalyse ermittelten Zusammensetzung der Verbindungen vereinbar ist.

3) Anwendung physikalischer Hilfsmittel, wie die specifische Wärme der fraglichen Elemente, Krystallform, Isomorphie u. a. m.

Ist aber auch das Atomgewicht eines Elementes direct mit Sicherheit, oder indirect mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit bestimmt, so bleiben wir doch über sein Molekulargewicht insofern im Zweifel, als wir von vornherein nicht wissen können, ob die Construction seines Moleküls eine normale, d. h. zweiatomige wie beim Wasserstoff, ob sie eine vieratomige, wie beim Phosphor oder Arsen, ob sie eine einatomige, wie beim Quecksilber und Cadmium sei und ob endlich noch weitere bisher noch nicht nachgewiesene anomale Verhältnisse dabei zur Geltung kommen.

Bei dieser Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse der Molekulargewichte ist es natürlich nicht möglich, die molekulare Ausdrucksweise consequent durchzuführen; man beschränkt sich daher in der Regel darauf, die Formeln von Verbindungen als atomistische Molekularformeln zu schreiben, was mit unserer früher entwickelten volumgewichtlichen chemischen Zeichensprache völlig übereinstimmt, während man für Formelgleichungen, bei welchen Elemente als Glieder fungiren, die atomistische Schreibweise beibehält; dass dadurch die Zweckmässigkeit, sich in bestimmten Einzelfällen der molekularen Schreibweise zu bedienen, nicht geleugnet wird, versteht sich von selbst.

Von besonderem Interesse sind die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten. Dieselben geben uns ein sehr schätzbares Hilfsmittel zur Feststellung der letzteren, welches, wenn das dabei zu Tage tretende Gesetz nicht wieder zu viele Ausnahmen ergäbe, an Werth alle übrigen übertreffen würde, aber auch so bei nur beschränkter Geltung uns wichtige Dienste leistet.

Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grosse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede, natürlich ein gleiches Gewicht derselben vorausgesetzt, zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Um z. B. 1 Kilogramm Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, brauche ich eine viel grössere Wärmemenge, als diejenige, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen nun, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper (1 Kilogr., 1 Grm. etc.) um 1 Temperaturgrad, oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität. Gewöhnlich

setzt man die specifische Wärme eines Kilogramm Wassers = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 Kilogramm Wasser nöthig hat, um von 0 auf 1° erwärmt zu werden. Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heisst das, wenn 1 Kilogr. Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge beim Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,033, des Schwefels 0,234 u. s. w.

Vergleicht man nun die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die durch die älteren S. 58 verzeichneten Verbindungs- oder Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente (und des Quecksilbers, starr und flüssig) um einen Grad, oder um eine gegebene Anzahl von Graden zu erwärmen, so ergiebt sich, dass im Allgemeinen ihre specifische Wärme oder Wärmecapacität um so kleiner ist, je grösser ihr Aequivalentgewicht und umgekehrt. Verhält sich dies so, so muss das Product aus dem Aequivalentgewichte und der specifischen Wärme gleich oder wenigstens annähernd gleich sein.

Setzt man die Menge Wärme, welche ein Gewichtstheil Wasser braucht, um um 1° C. erwärmt zu werden, = 1, so ist die zu gleicher Erwärmung für 1 Gewichtstheil Blei nöthige Wärmemenge 0,0314
für Schwefel 0,2026
„ Selen 0,0762.

Wenn nun ein Gewichtstheil dieser Elemente die angegebenen Mengen Wärme nöthig hat, so ermittelt man die Wärmemengen, welche das Aequivalent dieser Körper erfordert, um gleich erwärmt zu werden, durch folgende Ansätze:

1	:	0,0314	=	103,5	:	x	=	3,25
Blei		specif. Wärme		Aeq.				
1	:	0,2026	=	16	:	x	=	3,24
Schwefel		specif. Wärme		Aeq.				
1	:	0,0762	=	39,7	:	x	=	3,03
Selen		specif. Wärme		Aeq.				

Man erhält sonach die Wärmemengen, welche nöthig sind, um sogenannte äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen um gleich viele Grade zu erwärmen, durch Multiplication der Aequivalente mit der specifischen Wärme.

Die specifische Wärme vieler Elemente verhält sich ihren Aequivalentgewichten umgekehrt proportional.

Hierbei zeigt es sich nun, dass die Wärmemengen, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener fester Elemente zur Erwärmung um 1° C. nöthig haben, bei vielen solchen Elementen annähernd gleich sind, oder was dasselbe ist, dass sich ihre specifischen Wärmen ihren Aequivalenten umgekehrt proportional verhalten.

Das Product aus ihrer specifischen Wärme und ihrem Aequivalente ist sonach annähernd gleich. Dieses trifft unter anderen zu bei obigen Elementen und den nachstehenden.

Elemente.	Specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Product aus beiden.
Aluminium	0,2143	13,7	2,94
Blei	0,0314	103,5	3,25
Cadmium	0,0567	56	3,18
Eisen	0,1138	28	3,19
Iridium	0,0326	99	3,23
Kobalt	0,1070	29,5	3,15
Kupfer	0,0952	31,7	3,02
Magnesium	0,2499	12	3,00
Mangan	0,1217	27,5	3,35
Molybdän	0,0722	48	3,47
Nickel	0,1086	29,5	3,20
Osmium	0,0311	99,6	3,10
Palladium	0,0593	53	3,14
Platin	0,0324	99	3,20
Quecksilber	0,032	100	3,20
Rhodium	0,0580	52,2	3,03
Schwefel	0,2026	16	3,24
Selen	0,0762	39,7	3,03
Tellur	0,0474	64,5	3,05
Wolfram	0,0334	92	3,07
Zink	0,0956	32,5	3,12
Zinn	0,0562	59	3,31

Aber diese Regelmässigkeit findet sich nicht bei allen Elementen wieder, wenn wir als Verbindungs- oder Aequivalentgewichte die in der Tabelle S. 58 zusammengestellten annehmen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Elemente.	Specifische Wärme.	Aequivalentgewicht.	Product aus beiden.
Antimon	0,0508	122	6,19
Arsen	0,0814	75	6,10
Brom (starr)	0,0843	80	6,74
Gold	0,0324	197	6,38
Jod	0,0541	127	6,87
Kalium	0,1655	39,2	6,48
Lithium	0,9408	7	6,59
Natrium	0,2934	23	6,74
Phosphor	0,1887	31	5,85
Silber	0,0570	108	6,16
Thallium	0,0336	204	6,86
Wismuth	0,0308	210	6,46

Man sieht, das Product ist hier ein anderes, wie in den obigen Beispielen. Betrachtet man es aber näher, so findet man, dass es fast genau doppelt so gross ist, oder mit anderen Worten, dass die Wärme, welche äquivalente Gewichtsmengen der letzteren Elemente brauchen, um um eine gleiche Anzahl Grade erwärmt zu werden, doppelt so gross ist. Also auch hier zeigt sich trotz der Abweichung eine gewisse Regelmässigkeit und ein einfaches Verhältniss, welches sich folgendermaassen ausdrücken lässt: den älteren Aequivalentgewichten entsprechende Gewichtsmengen verschiedener Elemente bedürfen zu gleicher Erwärmung entweder gleich grosser Wärmemengen, oder doch solcher, welche zu einander in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Thermische
Aequi-
valente.

Auf diese Regelmässigkeit gestützt, hat man thermische Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen fester Elemente genannt, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen. In der weiter oben angeführten Tabelle fallen die chemischen Aequivalente mit den thermischen genau zusammen, das Product aus specifischem Gewicht und specifischer Wärme ist bei ihnen gleich. In der letzten Tabelle aber fallen sie nicht zusammen, sie stehen aber dazu in einem einfachen Verhältniss; da nämlich die chemischen Aequivalente der hier genannten Körper doppelt so viel Wärme aufnehmen, so wird die halbe Gewichtsmenge ihres Aequivalents: ein halbes Aequivalent derselben, so viel Wärme aufnehmen, als wie bei den übrigen Elementen ein ganzes Aequivalent, oder ihre thermischen Aequivalente werden halb so gross sein, wie ihre chemischen.

Da auch bei chemischen Verbindungen sich mehrfach Regelmässigkeiten zeigen, so hat man für manche Elemente die thermischen Aequivalente aus den specifischen Wärmen gewisser Verbindungen derselben erschlossen und so z. B. ermittelt, dass Titan zu den Elementen der ersten Tabelle gehört.

Betrachten wir uns nun aber die beiden oben gegebenen Tabellen etwas näher, so finden wir, dass von den in der zweiten verzeichneten Elementen, bei welchen das Product aus specifischer Wärme und Aequivalentgewicht etwa = 6,0 bis 6,6 ist, die älteren Aequivalentgewichte etweder durch directe Volumgewichtsbestimmung wie bei Brom, Jod, Phosphor, Arsen, oder durch die von uns angedeuteten indirecten Methoden als ihre wahren Atomgewichte erkannt wurden, während unter den Elementen der ersten Tabelle, wo das Product aus älterem Aequivalent und specifischer Wärme nur halb so gross ist, sich Schwefel, Selen, Tellur, Quecksilber und Cadmium befinden, deren Atomgewichte wir aus sehr gewichtigen zum Theil zwingenden, weil aus Dampfdichtebestimmungen abgeleiteten Gründen nun doppelt so gross annehmen, wie ihre älteren Aequivalente. Da nun auch für die übrigen Elemente der Tabelle theils aus physikalischen, theils aus chemischen Gründen dasselbe gilt und ihre Atomgewichte doppelt so gross wie ihre älteren Verbindungsgewichte angenommen werden, so erhalten wir durch Multiplication der specifischen Wärme mit der so verdoppelten Gewichtszahl der zweiten Columnne ein mit dem der zweiten Tabelle identisches Product und können nun die Beziehungen der specifischen Wärme zu den Atomgewichten in folgendem Satze zusammenfassen:

Die durch die Atomgewichte ausgedrückten Gewichte der festen Elemente bedürfen, um von einer gegebenen Temperatur auf eine andere gebracht zu werden, gleicher Wärmemengen. Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich.

Die Regelmässigkeit, welche sich in Beziehung auf Atomgewicht und specifische Wärme der Elemente zeigt, ist eine nur annähernde, wie sich dies aus den nur annähernd gleichen Producten ergibt; der Grund liegt darin, dass die specifische Wärme unter verschiedenen Umständen bestimmt, nicht genau gleiche Werthe giebt und namentlich von der Temperatur wesentlich infuirt ist. Auch scheinen gewisse Elemente, wie z. B. der Kohlenstoff, dem Gesetze nicht zu folgen, so dass es nur in einer gewissen Beschränkung Geltung beanspruchen kann. Aber auch in seiner Beschränkung ist und bleibt es ein werthvolles Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. Wenn wir auf anderen indirecten Wegen für gewisse Elemente zur Annahme eines Atomgewichts gekommen sind und es steht mit dieser Annahme die specifische Wärme derselben in Uebereinstimmung, so gewinnt sie dadurch eine sehr gewichtige Stütze, während im entgegengesetzten Falle der Werth der sonstigen Gründe sehr beeinträchtigt würde. Die grosse Analogie der Tellurverbindungen mit

Auch dieses Gesetz erleidet seine Beschränkungen.

jenen des Schwefels und Selens spricht jedenfalls für die Annahme des Atomgewichtes 128 für das Tellur, da nun aber auch die specifische Wärme desselben damit in Uebereinstimmung ist, so müssen wir in letzterer eine willkommene Bestätigung unserer aus den Analogien abgeleiteten Voraussetzungen sehen. Ebenso sind die Atomgewichte des Kaliums und Natriums, aus chemischen Prämissen erschlossen, auf physikalischem Wege, durch die Bestimmung der specifischen Wärme dieser Elemente, ausser Zweifel gestellt.

Werthigkeit der Elementaratome.

Die neuere Chemie, in dem sie charakterisirenden Streben, die ihrem Gebiete angehörigen Vorgänge tiefer zu begründen und aus elementaren Bedingungen mit Nothwendigkeit abzuleiten, hat ihre Aufmerksamkeit auch der thatsächlich sehr verschiedenen „Bindekraft“ der Atome der Elemente zugewendet und hieraus den Begriff der „Werthigkeit oder Quantivalenz“ (auch wohl kakophonischer „Atomigkeit, Aequivalentigkeit“) der Elementaratome entwickelt.

Zur Erläuterung dieses Begriffs sind nachstehende Diagramme, welche uns, nach A. W. Hofmann's Vorgang, die molekulare und atomistische Construction unserer vielfach benutzten typischen Wasserstoffverbindungen versinnlichen, vortrefflich geeignet.

Product-Volumen. (Moleküle.)	=	Volumeneinheiten. (Atome.)					
$\overbrace{\text{HCl}}=36,5$	=	$\overbrace{\text{Cl}}=35,5$	+	$\overbrace{\text{H}}$			
$\overbrace{\text{H}_2\text{O}}=18$	=	$\overbrace{\text{O}}=16$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$		
$\overbrace{\text{H}_3\text{N}}=17$	=	$\overbrace{\text{N}}=14$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	
$\overbrace{\text{H}_4\text{C}}=16$	=	$\overbrace{\text{C}}=12$	+	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$	$\overbrace{\text{H}}$

Wir ersehen aus diesen Darstellungen zunächst die sehr verschiedene Anzahl von Wasserstoffatomen, welche mit einem Atome Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sich zu dem Moleküle der Salzsäure, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases vereinigen; wir ersehen daraus weiterhin, dass gerade das schwerste Atom (Cl = 35,5) sich mit der geringsten Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich mit 1 Atom vereinigt, während die anderen drei, in dem Maasse wie sie leichter werden, mit einer grössern Anzahl, nämlich mit 2, 3 und 4 Atomen in Verbindung treten. Nun aber kennen wir ausser

der Salzsäure keine andere Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, 1 Chloratom vermag daher, wie es scheint, nicht mehr wie 1 Atom Wasserstoff zu binden. Wir kennen ferner keine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, welche auf 1 Atom Sauerstoff mehr als 2 Atome Wasserstoff enthielte, keine Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, wenigstens in freiem Zustande, welche auf 1 Atom Stickstoff mehr als 3, keine Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, welche auf 1 Atom Kohlenstoff mehr als 4 Atome Wasserstoff enthielte. Wir sagen daher, die Bindekraft des Chloratoms = 35,5 sei durch die Bindung eines Wasserstoffatoms erschöpft, während die Bindekraft von 1 Sauerstoffatom = 16 hinreicht, um 2 Wasserstoffatome anzuziehen und jene des Stickstoffatoms = 14 und des Kohlenstoffatoms = 12 im Stande ist, je 3 und 4 Wasserstoffatome an sich zu fesseln.

Messen wir daher die Bindekraft der verschiedenen Elementaratome an ihren als „gesättigt“ anzusehenden Wasserstoffverbindungen, so kommen wir zur Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten, welche wir als molekülbildende und atombindende Minimalgewichte der Elemente bezeichnen.

Die molekülbildenden Gewichte fallen mit den Atomgewichten zusammen, es sind die Gewichte Cl, O, N, C u. s. w., welche zur Bildung eines Moleküls ihrer Verbindungen erforderlich sind, die atombindenden Gewichte dagegen sind die Gewichtsmengen, welche zur Bindung je eines Atoms Wasserstoff von den verschiedenen Elementen erforderlich sind. Benutzen wir, um über den Unterschied beider Arten von Minimalgewichten ins Klare zu kommen, nachstehende A. W. Hofmann entlehnte Tabelle:

Elemente.		Minimalgewicht.		Verhältniss der in Spalte 3 und Spalte 4 verzeichneten Werthe
Name.	Symbol.	Molekülbildendes.	Atombindendes.	
1.	2.	3.	4.	5.
Wasserstoff	H	1	1	$\frac{1}{1} = 1$
Chlor	Cl	35,5	35,5	$\frac{35,5}{35,5} = 1$
Sauerstoff	O	16	8	$\frac{16}{8} = 2$
Stickstoff	N	14	4,66	$\frac{14}{4,66} = 3$
Kohlenstoff	C	12	3	$\frac{12}{3} = 4$

Molekülbildende und Atombindende Minimalgewichte.

Die geringste Gewichtsmenge Wasserstoff, welche nöthig ist, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, ist 1 Gewichtstheil Wasserstoff und die geringste Gewichtsmenge Chlor, die in einem Molekül einer Chlorverbindung enthalten sein kann, ist 35,5; aber 35,5 Gewichtstheile sind zugleich die 1 Atom Wasserstoff bindende Menge von Chlor, Atombindendes und Molekülbildendes, d. h. Atomgewicht fallen demnach hier zusammen. Anders aber beim Sauerstoff. Das molekülbildende Minimalgewicht desselben finden wir in der dritten Spalte unserer Tabelle mit 16 bezeichnet, das atombindende dagegen in der vierten Spalte mit 8. In der That sind, um ein Molekül einer Wasserstoffverbindung zu bilden, mindestens 16 Gewichtstheile Sauerstoff nöthig, da aber diese 16 Gewichtstheile Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff zu binden vermögen, so sind zur Bindung von je einem Wasserstoffatom 8 Gewichtstheile Sauerstoff hinreichend, oder mit anderen Worten: von den zwei im Wasser enthaltenen Wasserstoffatomen ist jedes durch 8 Gewichtstheile Sauerstoff in seiner Stellung fixirt, 8 ist die geringste Gewichtsmenge Sauerstoff, welche zur Bindung eines Normalatoms erforderlich ist. Aus der Tabelle und zwar aus Spalte 3 und 4 ersehen wir ferner, dass molekülbildendes und atombindendes Minimalgewicht des Stickstoffs durch die Zahlen 14 und 4,66 repräsentirt werden, in der That ist 14 die geringste Gewichtsmenge Stickstoff, welche sich an der Bildung eines Moleküls beteiligt und deren Bindekraft durch die Bindung von 3 Normalatomen (Wasserstoff, Chlor) erschöpft ist, und es ist daher bei der Bindung je eines Normalatoms $\frac{1}{3}$ des Gesamtwertes von 14 d. h. 4,66 beteiligt.

Fassen wir nun das letzte Element in unserer Tabelle: den Kohlenstoff, ins Auge, so finden wir, dass sein Atomgewicht, oder das kleinste Gewicht, welches sich an der Bildung eines Moleküls beteiligt, 12 ist; während die kleinste Gewichtsmenge, welche zur Bindung eines Normalatoms ausreicht, 3 beträgt. 12 Gewichtstheile Kohlenstoff fixiren aber im Grubengas nicht weniger als 4 Gewichtstheile, demnach 4 Atome Wasserstoff, zur Fixirung von 1 Atom Wasserstoff sind mithin $\frac{12}{4} = 3$ Gewichtstheile Kohlenstoff erforderlich.

Ein- und
mehr-
werthige
Elemente.

Wir haben also Elemente, von denen ein Atom ein Atom Wasserstoff, solche, von denen ein Atom zwei Atome Wasserstoff, solche, von denen ein Atom drei Atome Wasserstoff und solche endlich, von denen ein Atom vier Atome Wasserstoff oder eines anderen Normalatoms zu binden vermag und definiren nun die Werthigkeit oder Quantivalenz der Elementaratome als ihre atombindende Kraft mit ihrem soeben entwickelten gewichtlichen Werthe. Einwerthig oder auch einatomig (monaffin) nennen wir solche Elementaratome, welche 1 Normalatom zu fixiren vermögen, zweiwerthige, zweiatomige (di affine), dreiwerthige, dreiatomige (triaffine) und vierwer-

thig
atom

mehr-
waren
typen
keit
auch
als e
wert
Arsen
das e

der I
bisher
alle A
gewic
tende
sehen
belle
viele
eines
diese
Seite
strich

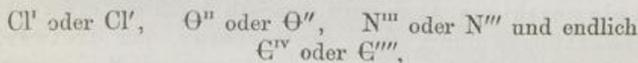
jeder
dende
scha
stoff
Stick
heite
d. h.
Jⁱ, da
Feⁱⁱ
Nⁱⁱⁱ,
drei l
thige
malat

weite
Einl
älter

thige, vieratomige (tetraffine), solche, die je 2, 3 und 4 Normalatome zu binden im Stande sind.

So wie uns Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff schon in mehrfacher Beziehung die Prototypen einzelner Gruppen von Elementen waren, deren Glieder in ihren chemischen Beziehungen sich diesen Prototypen aufs Engste anschlossen, so finden wir auch die Einwerthigkeit des Chlors bei seinen Brüdern: dem Brom und Jod (wahrscheinlich auch dem Fluor), wieder, dem zweiwerthigen Sauerstoff gesellen sich als ebenfalls zweiwerthig Schwefel, Selen und Tellur bei, dem dreiwerthigen Stickstoff ordnen sich die dreiwerthigen Elemente Phosphor, Arsen und Antimon unter, dem vierwerthigen Kohlenstoff stellt sich das ebenfalls vierwerthige Silicium zur Seite.

Es ist wahrscheinlich, dass sich aus der verschiedenen Werthigkeit der Elemente eine Classification derselben entwickeln wird, welche die bisherige wenig wissenschaftliche und sehr äusserliche zu verdrängen alle Aussicht hat und es erscheint deshalb zweckmässig, die die Atomgewichte und molekülbildenden Minimalgewichte der Elemente bedeutenden Symbole mit einem ihre Werthigkeit anzeigenden Zeichen zu versehen. Hierzu eignen sich nun die in der fünften Spalte unserer Tabelle gegebenen Quotienten. In diesen Werthen besitzen wir eben so viele Coëfficienten, welche andeuten, wie viel Normalatome das Atom eines Elementes zu fixiren im Stande ist. Man ist übereingekommen, diese Werthe gleichsam als Exponenten den Symbolen an der rechten Seite derselben und oben entweder in römischen Ziffern, oder in Verticalstrichen beizufügen und daher zu schreiben:



jeder Strich oder jede I bedeutet in dieser Zeichensprache ein atombindendes Minimalgewicht, oder wie man auch wohl sagt: eine Verwandtschaftseinheit, also I bei Chlor 35,5 Gewichtstheile, I + I beim Sauerstoff 8 + 8, d. h. zwei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I beim Stickstoff 4,66 + 4,66 + 4,66, d. h. drei Verwandtschaftseinheiten, I + I + I + I = IV beim Kohlenstoff 3 + 3 + 3 + 3, d. h. vier Verwandtschaftseinheiten, zugleich aber besagt Cl^I , Br^I , J^I , dass diese Elemente 1 Normalatom zu binden vermögen, O^II , S^II , Se^II , Fe^II bezeichnet die Fähigkeit dieser Atome, 2 Normalatome zu binden, N^III , P^III , As^III , Sb^III lässt diese Elemente als solche erkennen, deren Atome drei Normalatome fixiren, und C^IV , Si^IV , Ti^IV endlich lassen sie als vierwerthige, tetraffine, mit vier Verwandtschaftseinheiten begabte, d. h. 4 Normalatome bindende erkennen.

Dabei dürfen wir aber niemals vergessen, dass wir auch bei dieser weiteren Ausbildung unserer Zeichensprache von einer conventionellen Einheit ausgingen. So wie der Wasserstoff uns als Einheit unserer älteren Aequivalente, unserer Volumgewichte und Atomgewichte dienen

Bezeichnung
der Werthigkeit der
Elemente.

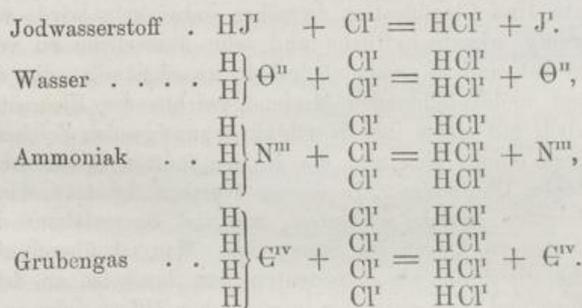
Bei der
Bestimmung
der Werthigkeit
wird der
Wasserstoff
als Einheit
oder Normalatom
angenommen.

musste, so ist er auch bezüglich der Werthigkeit der Elemente das Maass, womit wir dieselbe messen, er ist auch hier das Normalelement und Atom, aus dessen Verbindungen die Lehre von der Werthigkeit überhaupt erst entwickelt wurde.

Die ungleiche Werthigkeit der Elemente giebt sich auch bei chemischen Umsetzungen zu erkennen.

Aber nicht nur allein bei der chemischen Synthese giebt sich die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome zu erkennen, sondern eben so deutlich bei chemischen Umsetzungen, bei der Ersetzung eines Atoms einer Verbindung durch ein drittes. Die ungleiche Werthigkeit wird dann durch die ungleiche Anzahl von Atomen des zersetzenden Elementes gemessen.

Dies wird sofort durch die untenstehenden, die Zersetzung des Jodwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases durch Chlor atomistisch ausdrückenden Formelgleichungen klar:



Ein einwerthiges Atom wird demnach durch ein einwerthiges, ein zweiwerthiges durch zwei einwerthige, ein dreiwertiges durch drei einwerthige, ein vierwerthiges durch vier einwerthige in Verbindungen ausgetrieben, oder wie man auch wohl sagt, ersetzt.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

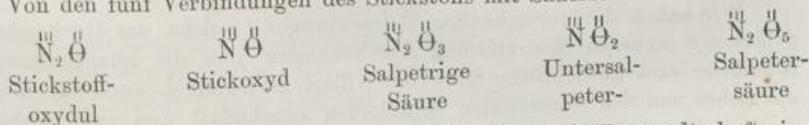
Die Werthigkeit der Elementaratome wird gemessen durch das Maximum von Normalatomen, welche ein Atom derselben zu binden vermag. Der Ausdruck: der Stickstoff sei dreiwertig, sagt nur, dass mit der Bindung von 3 Wasserstoffatomen die Bindekraft desselben erschöpft sei. Allein es ist eine völlig berechtigte Frage, ob neben Verbindungen, in welchen die Bindekräfte der Elementaratome sich wirklich gegenseitig ausgeglichen haben, auch solche existiren können, in welchen dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung giebt uns sofort die Antwort auf diese Frage. Wenn sich die Elemente nur in denjenigen Verhältnissen mit einander verbinden könnten, welche ihrer Werthigkeit entsprechen, so liesse sich zwischen je zwei Elementen immer nur eine einzige Verbindung denken. Das Gesetz der multiplen Proportion belehrt uns aber eines Besseren.

In diesem Sinne unterscheidet man gesättigte und ungesättigte Verbindungen und versteht unter gesättigten Verbindungen solche,

bei welchen sich die Bindekräfte der zusammensetzenden Atome gegenseitig ausgeglichen haben, unter ungesättigten Verbindungen solche, bei welchen mehrwerthige Atome eine geringere Anzahl von Atomen fixirt haben, als ihrer Werthigkeit entspricht.

Von diesem Standpunkte aus wären $H\Theta''$, H_2N''' , HN''' ungesättigte Verbindungen, die aber allerdings nicht dargestellt sind, dagegen aber sind zahlreiche derartige Verbindungen bekannt, so das Kohlenoxyd, $C'''\Theta''$, in welchem von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs durch das zweiwerthige Sauerstoffatom nur zwei befriedigt sind; daraus erklärt sich die Neigung des Kohlenoxydes durch Bindung eines weiteren Sauerstoffatoms oder zweier Chloratome in die gesättigten Verbindungen: $C'''\Theta''_2$ (Kohlensäure) und $C'''\Theta''Cl_2'$ (Chlorkohlenoxyd) überzugehen. In gleicher Weise sind $C_2'''\Theta''_2$ (Acetylgas), $C_2'''\Theta''_2$ (Acetylgas), $C'''\Theta''N'''$ (Cyan) ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. In letzterer Verbindung sind von den vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur drei durch das dreierwerthige Stickstoffatom gebunden, während in den Verbindungen $C'''\Theta''N'''H'$ (Cyanwasserstoff) und $C'''\Theta''N'''Cl'$ (Chlorcyan) auch die vierte Verwandtschaftseinheit des Kohlenstoffatoms durch ein Wasserstoff- und beziehungsweise ein Chloratom befriedigt erscheint. Während ferner das Wasserstoffsperoxyd: $H_2\Theta_2''$, eine ungesättigte Verbindung des Sauerstoffs darstellt, indem von den vier Verwandtschaftseinheiten der zwei zweiwerthigen Sauerstoffatome nur zwei durch die zwei einwerthigen Wasserstoffatome ausgeglichen sind, erscheint das Stickstoffoxydul: $N_2''\Theta$, als eine ungesättigte Verbindung des Stickstoffs, denn die sechs Verwandtschaftseinheiten der zwei dreierwerthigen Stickstoffatome sind durch die zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffatoms nur zu $\frac{1}{3}$ gesättigt.

Die beiden letzten Beispiele lehren aber zugleich, wie relativ der Begriff der ungesättigten Verbindungen ist; denn ungesättigte Verbindungen nach der einen Seite sind übersättigte nach der anderen. Wasserstoffsperoxyd ist eine ungesättigte Sauerstoff-, aber zugleich eine übersättigte Wasserstoffverbindung, Stickstoffoxydul eine ungesättigte Stickstoff-, zugleich aber auch eine übersättigte Sauerstoffverbindung. Von den fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff:



ist die salpetrige Säure, in welcher sich die (VI) Verwandtschaftseinheiten der zwei Stickstoffatome mit den (VI) Verwandtschaftseinheiten der drei Sauerstoffatome geradeauf ausgleichen, die einzige gesättigte, der drei Sauerstoffatome geradeauf befinden sich: links übersättigte Sauerstoff- und ungesättigte Stickstoffverbindungen (Stickoxydul und Stickoxyd), rechts ungesättigte Sauerstoff- und übersättigte Stickstoffverbindungen (Untersalpeter- und Salpetersäure). Es liegt gewissermaassen schon im

Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Verbindungen ist ein relativer.

Begriffe der gesättigten und ungesättigten Verbindungen, vorauszusetzen, dass sich die gesättigten Verbindungen mit Vorliebe bilden und dass ungesättigte die Neigung zeigen werden, in gesättigte überzugehen, dass ferner gesättigten Verbindungen eine grössere Stabilität zukommen wird, wie ungesättigten oder übersättigten. In der That entsprechen die That- sachen nicht selten diesen Voraussetzungen. So ist das Wasser eine stabilere Verbindung wie das Wasserstoffsperoxyd, so bildet sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs die gesättigte Verbindung Kohlensäure, so ist die ungesättigte Verbindung: Stickstoffoxyd durch die Begierde ausgezeichnet, mit der es Sauerstoff bindet, um in die gesättigte Verbindung salpetrige Säure überzugehen, so vereinigen sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkenstroms Stickstoff und Sauerstoff in der That zu salpetriger Säure, so zeigt die Salpetersäure grosse Neigung, unter Austritt von zwei Sauerstoffatomen in salpetrige Säure überzugehen, aber es fehlt auch an mit diesen Voraussetzungen nicht harmonirenden That- sachen keineswegs. So kann man die salpetrige Säure keineswegs als eine besonders stabile Verbindung betrachten, während das Stickstoffoxydul von allen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entschieden die stabilste ist, so ist diejenige Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche sich mit Vor- liebe bildet, keineswegs die unterschweflige Säure: $S_2''\Theta_2''$, welche eine gesättigte Verbindung ist, sondern die schweflige Säure $S''\Theta_2''$, welche eine ungesättigte Sauerstoff- und eine übersättigte Schwefelverbindung darstellt und grosse Neigung besitzt, in Schwefelsäure, eine ebenfalls un- gesättigte Verbindung, überzugehen; auch ist die unterschweflige Säure so wenig stabil, dass sie, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Schwefel und schweflige Säure zerfällt.

Bei diesen zahlreichen Anomalien und bei der noch sehr geringen Ausbildung des Begriffs gesättigter und ungesättigter Verbindungen er- scheint es nicht rathsam, diese Verhältnisse zu sehr zu verallgemeinern.

Wir haben die vorstehenden Betrachtungen, welche das Gesamt- gebiet der neueren theoretischen Anschauungen über die quantitative: räumliche und gewichtliche Seite der Affinitätswirkungen umfassen, an die Lehre von den sogenannten Metalloiden angeknüpft und zwar nicht deswegen, weil sie nur für diese Elemente Geltung beanspruchen könnten, sondern weil der Natur dieser Elemente halber diese Theorien zunächst an ihnen entwickelt wurden. Die neueren Begriffe von Atom und Mo- lekül fussen auf dem Zusammenhange zwischen Gewicht und Volum, sie fussen auf den Volumgewichten, sie sind mit einem Worte aus den Be- ziehungen gas- oder dampfförmiger Elemente und Verbindungen abge- leitet. Solche finden wir aber unter den Metalloiden reichlich vertreten,

während Dampfdichtebestimmungen nur bei wenigen Metallen möglich sind, da diese letzteren Elemente meist gar nicht oder nur sehr schwer flüchtig sind und hier auch die Wasserstoffverbindungen, die uns bei Atomgewichtsbestimmungen schwerflüchtiger Elemente so wichtige Dienste leisten, wegen der geringen Affinität dieses Elementes zu den Metallen wegfallen. Allein diese Theorien erstrecken sich auf alle Elemente ohne Ausnahme, und ganz abgesehen davon, dass der Unterschied zwischen Metall und Metalloid ein sehr äusserlicher und vielfach willkürlicher ist, haben wir auch bei den ersteren, wenn auch nicht immer directe, so doch indirecte Hilfsmittel, um über ihre Atomgewichte, ihre Werthigkeit u. s. w. uns eine Meinung zu bilden. Wir werden daher im folgenden Abschnitte nicht minder wie in dem vorhergegangenen, den Zuwachs theoretischer Erkenntniss dem Prüfsteine der Thatsachen zu unterwerfen Veranlassung finden.

Dem angehenden Chemiker sowie jedem, der der Chemie als Hilfswissenschaft bedarf, können wir das gründliche Studium der in Vorstehendem entwickelten Theorien nicht angelegentlich genug empfehlen; durch dieses allein wird es ihm möglich, eine klare Uebersicht über die sonst in verwirrender Weise sich häufenden Thatsachen zu gewinnen und jeder Versuch, ohne mit diesen Theorien vertraut zu sein, das Gebiet der organischen Chemie zu betreten, würde sich dem eines Reisenden vergleichen lassen, der, ohne die Sprache des Landes zu sprechen oder zu verstehen, welches er betritt, die Sitten und Culturzustände desselben gründlich kennen lernen wollte. Das ganze Gebäude der neueren organischen Chemie ruht auf dem Fundamente der so eben entwickelten Theorien.

In nachstehenden Tabellen geben wir die Atom- und so weit sie direct ermittelt sind, in der zweiten Tabelle die Atom- und Molekulargewichte der Elemente. Den Symbolen sind die Werthigkeitszeichen beigefügt. Die zweite Tabelle enthält nur die im gasförmigen Zustand untersuchten Elemente, bei denen sich unsere Kenntniss auch auf die Molekulargewichte erstreckt. In dieser Tabelle sind die betreffenden Volume auch graphisch verzeichnet.

Atomgewichte der Elemente.

Name.	Symbol des Atoms und Werthigkeits- coefficient.	Atomgewicht.
Wasserstoff (Normalelement)	H	1
Aluminium	Al ^{III}	27,5
Antimon	Sb ^{III}	122
Arsen	As ^{III}	75
Barium	Ba ^{II}	137
Beryllium	Be ^{III}	14
Blei	Pb ^{II}	207
Bor	Bo ^{III}	11
Brom	Br ^I	80
Cadmium	Cd ^{II}	112
Caesium	Cs ^I	133
Calcium	Ca ^{II}	40
Cer	Ce ^{II}	92
Chlor	Cl ^I	35,5
Chrom	Cr ^{III}	52,5
Didym	Di ^{II}	96
Eisen	Fe ^{II}	56
Erbium	Er ^{II}	112,6
Fluor	F ^I	19
Gold	Au ^{III}	196,7
Indium	In ^{II}	71,8
Jod	I ^I	127
Iridium	Ir ^{IV}	198
Kalium	K ^I	39
Kobalt	Co ^{II}	58,8
Kohlenstoff	C ^{IV}	12
Kupfer	Cu ^{II}	63,5
Lanthan	La ^{III}	92,8
Lithium	Li ^I	7
Magnesium	Mg ^{II}	24
Mangan	Mn ^{II}	55
Molybdän	Mo ^{VI}	92

Natr
Nick
Niob
Osm
Palla
Phos
Plati
Quec
Rho
Rub
Ruth
Sauc
Schw
Sele
Silbe
Silic
Stich
Stro
Tant
Tell
Tha
Tho
Tita
Uran
Van
Was
Wis
Wol
Yttr
Zink
Zinn
Zirc

Atomgewichte der Elemente.

Name.	Symbol des Atoms und Werthigkeits- coefficient.	Atomgewicht.
Natrium	Na ^I	23
Nickel	Ni ^{II}	58,8
Niob	Nb ^{IV}	
Osmium	Os ^{IV}	199
Palladium	Pd ^{II}	106,5
Phosphor	P ^{III}	31
Platin	Pt ^{IV}	197,4
Quecksilber	Hg ^{II}	200
Rhodium	Rh ^{II}	104
Rubidium	Rb ^I	85,5
Ruthenium	Ru ^{IV}	104
Sauerstoff	O ^{II}	16
Schwefel	S ^{II}	32
Selen	Se ^{II}	79,4
Silber	Ag ^I	108
Silicium	Si ^{IV}	28
Stickstoff	N ^{III}	14
Strontium	Sr ^{II}	87,5
Tantal	Ta ^V	182
Tellur	Te ^{II}	128
Thallium	Tl ^I	204
Thor	Th ^{IV}	231,5
Titan	Ti ^{IV}	50
Uran	U ^{II}	120
Vanadin	V ^{VI}	137
Wasserstoff	H ^I	1
Wismuth	Bi ^{III}	208
Wolfram	W ^{VI}	184
Yttrium	Y ^{III}	61,7
Zink	Zn ^{II}	65
Zinn	Sn ^{IV}	118
Zircon	Zr ^{IV}	90

Atom- und Molekulargewichte
der im gasförmigen Zustande erforschten Elemente.

Name.	Atomgewicht.	Symbol des Atoms.	Graphische Darstellung des Atomvolums.	Symbol des Moleküls.	Molekulargewicht.	Graphische Darstellung des Molekularvolums
Wasserstoff . . . (Normalelement.)	1	H		HH	2	
Arsen	75	As		As As As As	300	
Brom	80	Br		BrBr	160	
Cadmium	112	Cd		Cd	112	
Chlor.	35,5	Cl		ClCl	71	
Jod	127	I		II	254	
Phosphor	31	P		PPPP	124	
Quecksilber . . .	200	Hg		Hg	200	
Sauerstoff	16	O		O O	32	
Schwefel	32	S		SS	64	
Selen	79	Se		SeSe	158	
Stickstoff	14	N		NN	28	

Gruppierung der nichtmetallischen Elemente nach ihrer Werthigkeit und sonstigen Analogien.

Vom Standpunkte der oben entwickelten Theorien erscheint als Normalelement der Wasserstoff. Einwerthige nichtmetallische Elemente,

Ihm reihen sich als ebenfalls einwerthige an:

Chlor, Brom, Jod und Fluor,

welche auch nach allen ihren übrigen Aehnlichkeiten eine natürliche Gruppe bilden.

Eine zweite Gruppe umfasst die zweiwerthigen Elemente:

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,

Zweiwerthige,

bei welchen auch die sonstigen Analogien sie unschwer als Glieder einer Familie erkennen lassen.

In eine dritte Gruppe kann man die dreierwerthigen Elemente zusammenfassen: Dreierwerthige,

Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bor,

Eine vierte Gruppe endlich bilden die vierwerthigen Elemente:

Kohlenstoff und Silicium. Vierwerthige.

Atomgewichtsregelmässigkeiten. Bei den nichtmetallischen Triaden. Elementen ebensowohl, wie bei den sogenannten metallischen beobachtet man bei einander nahe stehenden, einer Gruppe angehörigen, merkwürdige Regelmässigkeit in den Atomgewichtsabständen. Dies tritt ganz besonders bei den sogenannten Triaden hervor, wo, wenn wir drei in eine Triade gehörige Elemente so ordnen, dass das mit dem niedrigsten Atomgewicht das erste und das mit dem höchsten Atomgewicht das letzte Glied bildet, das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes annähernd das Atomgewicht des mittleren darstellt. Z. B.:

Chlor	35,5	}	$\frac{35,5 + 127}{2} = 81,2 \text{ statt } 80$
Brom	80		
Jod	127		

Schwefel	32	}	$\frac{32 + 129}{2} = 80,5 \text{ für } 79$
Selen	79		
Tellur	129		

Phosphor	31	}	$\frac{31 + 122}{2} = 76,5 \text{ für } 75.$
Arsen	75		
Antimon	122		

e.

Graphische Darstellung des Molekularvolumens

HH

AsAsAsAs

BrBr

Cd

ClCl

II

PPPP

Hg

OO

SS

SeSe

NN

Man sieht, diese Zahlen sind alle nur annähernd, demungeachtet sind diese Verhältnisse durchaus nicht zufällige, gewiss liegt ihnen ein noch unbekanntes allgemeines Gesetz zu Grunde.

Bemerkenswerthe Regelmässigkeiten der Abstände ergeben sich ferner bei folgenden in eine Gruppe gehörigen Elementen:

Sauerstoff	16
Schwefel	$16 + 16 = 32$
Selen	$16 + 4 \cdot 16 = 80$ für 79
Tellur	$16 + 7 \cdot 16 = 128$ für 129.

Eine bestimmte Regelmässigkeit ist ferner nicht zu verkennen in folgender Reihe:

Stickstoff	14
Phosphor	$14 + 17 = 31$
Arsen	$14 + 17 + 44 = 75$
Antimon	$14 + 17 + 88 = 119$ für 122,

bei welchen zwei Grunddifferenzzahlen concurriren.

Aehnlichen Regelmässigkeiten begegnen wir auch bei den Metallen:

Lithium 7	} $\frac{K + Li}{2} = Na \text{ 23,1 statt 23}$
Natrium 23	
Kalium 39,2	

Calcium 40	} $\frac{Ca + Ba}{2} = S_2 \text{ 88,5 statt 87,5}$
Strontium 87,5	
Barium 137	

Kalium 39,2	} $\frac{K + Cs}{2} = Rb \text{ 86,1 statt 85,5.}$
Rubidium 85,5	
Cäsium 133	

Also auch hier finden sich Triaden. Regelmässigkeiten der Atomgewichtsabstände ergeben sich ferner in folgender Weise:

7	Lithium
$7 + 16 = 23$	Natrium
$7 + 2 \times 16 = 39$	Kalium.

u. a. m.