

Gruppe des Stickstoffs.

Die Elemente der Stickstoffgruppe, zu der außer dem Stickstoff Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut gehören, verhalten sich gegen Wasserstoff dreiwertig, gegen Sauerstoff treten sie sowohl dreiwertig, als auch fünfwertig auf. Diese fünf Elemente zeigen in der Zusammensetzung ihrer Verbindungen eine große Übereinstimmung, während sich andere Eigenschaften, wie in der Gruppe des Chlors und in der des Schwefels, mit steigendem Atomgewicht ändern.

Stickstoff, N.

Atomgewicht 14,1.

Nimmt man die Verbrennung einer Substanz, die keine gasförmigen Verbrennungsprodukte liefert, z. B. eines Stückchens Phosphor, in einem geschlossenen Raume vor, so zeigt es sich, daß die Verbrennung ihr Ende erreicht, wenn sich das Volumen der Luft etwa um den fünften Teil vermindert hat. Das läßt sich sehr gut erkennen, wenn man ein Stückchen Phosphor in ein kleines, auf Wasser schwimmendes Schälchen bringt, es entzündet und eine Glasglocke darüber deckt (Abb. 37). Das Wasser steigt dann im Innern der Glocke in die Höhe, und wenn das Volumen der eingeschlossenen Luft sich um den fünften Teil verringert hat, erlischt der Phosphor. Die Sauerstoffverbindung des Phosphors, die bei der Verbrennung entsteht, ist fest, sie bildet zunächst einen weißen Rauch, der sich sogleich in Wasser auflöst. Das unter der Glocke zurückbleibende Gas besitzt noch die äußeren Eigenschaften der Luft, es fehlen ihm aber alle Eigenschaften, die für den Sauerstoff charakteristisch sind, vor allem vermag es nicht die Verbrennung und Atmung zu unterhalten. Dieses Gas ist, wie der Sauerstoff, ein Element, das durch sein Vorkommen in der Luft allgemeine Verbreitung besitzt. Die Entdeckung, daß die Luft außer dem die Verbrennung unterhaltenden Gase noch ein anderes enthält, wurde 1774 gleichzeitig von dem Engländer PRIESTLEY und dem Schweden SCHEELE gemacht. Dem neuen Gase, dessen elementare Natur zuerst von LAVOISIER erkannt wurde, gab man in Frankreich den Namen Azote (von a privativum und zoé, das Leben), der dort heute noch üblich ist, in Deutschland nannte man es Stickstoff und gab ihm später den lateinischen Namen Nitrogenium (und das chemische Zeichen N), da es einen Bestandteil des Salpeters bildet (von nitrum, Salpeter, und gen, Bildner).

Auch in gebundenem Zustande ist der Stickstoff, wenn auch meistens nur in geringer Menge, sehr verbreitet, namentlich in Gestalt seiner Wasserstoffverbindung, des Ammoniaks, NH_3 , und in den Salzen der Salpetersäure, den Nitraten. An der Zusammensetzung der festen Erdrinde nimmt er einen sehr geringen Anteil, größere

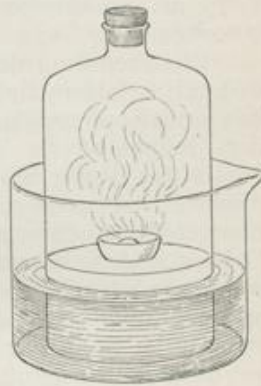
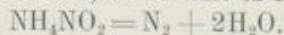


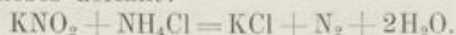
Abb. 37. Isolierung des Luftstickstoffs durch brennenden Phosphor.

Mengen Stickstoffverbindungen finden sich nur in Chile, wo das Natriumnitrat, NaNO_3 , mächtige Lager bildet. Sehr verbreitet ist er in den organischen Verbindungen, so ist er eins der Elemente, aus denen sich die für alle Lebewesen unerläßlichen Eiweißstoffe aufbauen und bildet einen wichtigen Bestandteil vieler anderer, in tierischen und pflanzlichen Organismen gebildeter Verbindungen. Ein stickstoffhaltiges tierisches Stoffwechselprodukt ist der Guano, der sich an den Küsten von Chile und Peru in großen Lagern findet und der aus verwitterten Exkrementen von Vögeln besteht. Auch der Chilesalpeter hat sich vermutlich aus organischen Verbindungen tierischen Ursprungs gebildet. Das Ammoniak und die Nitrate, die beiden anorganischen Verbindungsarten des Stickstoffs, die in geringer Menge fast überall verbreitet sind, verdanken ihre Entstehung dem Zerfall der sehr kompliziert zusammengesetzten und unbeständigen organischen Verbindungen, die wir unter dem Namen Eiweißstoffe zusammenfassen, und an denen bei den Pflanzen namentlich solche Organe reich sind, die der Ernährung und Fortpflanzung dienen, wie Samen und Zoosporen. Viel reicher als die Pflanzen sind die Tiere an Stickstoffverbindungen, deren Gewebe fast nur aus ihnen bestehen.

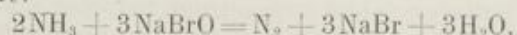
Die Trennung des Stickstoffs der Luft vom Sauerstoff kann auch dadurch erfolgen, daß man die Luft durch ein glühendes Rohr leitet, das mit Kupferspähen gefüllt ist. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd, während der Stickstoff unverändert durch das Rohr hindurchgeht. Aber der aus der Luft gewonnene Stickstoff ist nicht rein, die Luft besteht nicht nur aus Stickstoff und Sauerstoff, sondern sie enthält etwa 1% eines andern gasförmigen Elements, des Argons, und ferner stets geringe Mengen von Wasserdampf und Kohlendioxyd. Es gelingt leicht, Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd zu entfernen, es ist aber nicht möglich, den Stickstoff durch einfache Mittel vom Argon zu befreien, der aus der Luft gewonnene Stickstoff ist daher stets argonhaltig. Chemisch reiner Stickstoff läßt sich aber gewinnen, wenn man ihn aus seinen Verbindungen abscheidet. Hierzu dient am geeignetsten das Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 , das eine Vereinigung zweier stickstoffhaltiger Verbindungen, des Ammoniaks, NH_3 , und der salpetrigen Säure, HNO_2 , darstellt. Erhitzt man das Salz, so zerfällt es in Stickstoff und Wasser:



Da das Ammoniumnitrit nur schwer darzustellen ist, so erhitzt man zweckmäßig konzentrierte Lösungen von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid. Die beiden Salze setzen sich zu Kaliumchlorid und Ammoniumnitrit um, und dieses zerfällt:



Man kann auch den Stickstoff des Ammoniaks in Freiheit setzen, indem man den Wasserstoff dieser Verbindung durch Natriumhypobromit oxydiert:



oder indem man Chlor in wässriges Ammoniak leitet:



wobei aber Vorsicht nötig ist, da sich hierbei eine explosive Verbindung von Chlor mit Stickstoff bildet.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das durch eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Er ist in Wasser sehr wenig löslich, 1 Liter Wasser von 10° löst 15 ccm, reichlicher löst er sich in Alkohol. Er brennt nicht und unterhält nicht die Verbrennung. Ein Tier, das in eine Atmosphäre von reinem Stickstoff gebracht wird, erstickt alsbald, der Tod ist aber nur eine Folge des Mangels an Sauerstoff, der durch die Atmung dem Blute zugeführt werden muß, und nicht etwa einer schädlichen Wirkung des Stickstoffs, der sich ganz indifferent verhält. Das spezifische Gewicht des Stickstoffs, bezogen auf Sauerstoff ($O_2=32$), beträgt 28, dies ist also sein Molekulargewicht (genau 28,2), er ist demnach etwas leichter als Sauerstoff. Daß die Stickstoffmolekel aus zwei Atomen besteht, läßt sich auf folgende Weise beweisen. Das Ammoniakgas, eine Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff, besitzt seiner Dichte zufolge das Molekulargewicht 17. Dieses Gas entsteht unter der Einwirkung des elektrischen Funkens durch Vereinigung von 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff, und es enthält auf 14 Gewichtsteile Stickstoff 3 Gewichtsteile Wasserstoff. Das Atomgewicht des Stickstoffs kann daher nicht größer sein als 14, es ist aber auch keine Verbindung bekannt, aus der sich ein kleineres Atomgewicht berechnete, dieses ist mithin gleich dem halben Molekulargewicht. Ein Liter Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,250 g. Durch sehr starke Abkühlung gelingt es, den Stickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit zu verdichten, die unter Atmosphärendruck bei -195° siedet. Beschleunigt man die Verdunstung durch Verminderung des Drucks, so erfolgt eine sehr starke Temperaturerniedrigung, die zur Folge hat, daß der Stickstoff zu einer bei -214° schmelzenden Kristallmasse erstarrt. Die kritische Temperatur des Stickstoffs liegt bei -145° , bei der er durch einen Druck von 35 Atmosphären verflüssigt wird.

Als Bestandteil der Luft bewirkt der Stickstoff eine starke Herabsetzung der Lebhaftigkeit der Verbrennung. Es gibt nur sehr wenige Elemente, die sich mit Stickstoff direkt verbinden und stets nur bei sehr hoher Temperatur. Einige Metalle, wie Magnesium und Calcium, verbinden sich bei Rotglut mit Stickstoff zu sogenannten Nitriden, Mg_3N_2 , Magnesiumnitrid und Ca_3N_2 , Calciumnitrid, und mit Sauerstoff geht er unter dem Einfluß sehr starker elektrischer Ströme Verbindungen ein. Während bei der Verbindung brennbarer Gase mit Sauerstoff Wärme frei wird, wird bei der Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff Wärme gebunden. Darum kann der Stickstoff im Sauerstoff, auch wenn die Vereinigung einmal eingeleitet ist, nicht von selbst weiterbrennen, sondern die hierzu erforderliche Energie muß fortwährend zugeführt werden.

Die Reaktionsträgheit des elementaren Stickstoffs steht im Gegensatz zu dem Verhalten seiner Verbindungen, die zum großen Teil sehr reaktionsfähig sind. Unter ihnen gibt es viele, die von außerordentlicher praktischer Bedeutung sind, vor allem gilt das vom Ammoniak und der Salpetersäure, aber auch viele kohlenstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs sind als Sprengstoffe, Farbstoffe und Arzneimittel von hervorragender Wichtigkeit. Zwischen dem elementaren Stickstoff der Luft und dem chemisch gebundenen besteht ein gewisses Gleichgewicht. Tiere und Menschen decken den Gehalt an Stickstoffverbindungen, an Eiweißstoffen, den sie zu ihrer Ernährung brauchen, nur

aus dem Pflanzenreiche, der tierische Organismus vermag kein Eiweiß zu erzeugen, sondern nur das ihm in der Nahrung zugeführte zum Körperaufbau zu verwenden. Die Pflanze aber baut diese kompliziert zusammengesetzten Verbindungen aus den einfachen anorganischen Verbindungen, die ihr zur Nahrung dienen, auf, wobei ihr der Stickstoff in Form von Nitraten, den Salzen der Salpetersäure, durch ihre Wurzeln zugeführt wird. Durch Verwesung der tierischen und pflanzlichen Körper gehen die Eiweißstoffe wieder in einfache Verbindungen, in Ammoniak, Wasser und Kohlendioxyd über, sie unterliegen dem Prozeß der Mineralisation. Das Ammoniak wird unter der Mitwirkung bestimmter Bakterienarten, sogenannter nitrifizierender Bakterien, zu Salpetersäure oxydiert, die nun wieder in Form von Nitraten den Pflanzen zur Nahrung dient. Aber die Pflanze vermag auch mittelbar den Luftstickstoff ihrer Ernährung nutzbar zu machen. Unter dem Einfluß elektrischer Entladungen bilden sich in der Atmosphäre dauernd kleine Mengen der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, die in den atmosphärischen Niederschlägen in den Erdboden gelangen und als Nitrate den Pflanzen zugeführt werden. Vor allem aber wird der Prozeß, der technisch erst ganz neuerdings in großem Maßstabe ausgeführt werden kann, die Überführung des Luftstickstoffs in gebundenen Zustand, von einigen Pflanzen mit Hilfe von Bakterien bewerkstelligt. Gewisse, in den Wurzelknöllchen der Leguminosen lebende Bakterien haben die Fähigkeit, den elementaren Stickstoff der Luft in eine Verbindungsform überzuführen, in der ihn die Pflanze aufzunehmen vermag. Andererseits wird aber ein Teil der bei den Verwesungsvorgängen entstehenden Salpetersäure durch sogenannte denitrifizierende Bakterien zu elementarem Stickstoff reduziert, welcher der Luft zugeführt wird. Es ergibt sich aus diesen Vorgängen ein Bild von dem Kreislauf des Stickstoffs in der Natur. Ein großer Teil des Stickstoffs, den die zur Ernährung der Menschen und Tiere dienenden Pflanzen zur Eiweißbildung brauchen, wird ihnen im Dünger zugeführt, und zwar hauptsächlich in Form von Nitraten oder Ammoniumsalzen. Für die hierzu erforderlichen außerordentlich großen Mengen gab es bisher zwei Quellen. Das Ammoniak ist ein Nebenprodukt bei der Gewinnung des Leuchtgases aus den Steinkohlen und den Bedarf an Nitraten deckten die großen Salpeterlager in Chile. Weder die Steinkohlen noch die Salpeterlager sind aber unerschöpflich, und da der Chilesalpeter voraussichtlich in einigen Jahrzehnten verbraucht sein wird, so ist neuerdings das „Stickstoffproblem“ aufgetaucht, d. i. die Frage, wie die Landwirtschaft vor der drohenden Gefahr des Mangels an stickstoffhaltigen Düngemitteln zu bewahren ist. Der Lösung dieses Problems geht man jetzt entgegen, nachdem es gelungen ist, denselben Prozeß, durch den in der Natur bei elektrischen Entladungen in der Atmosphäre eine Verbindung zwischen dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft herbeigeführt wird, mit Hilfe stark gespannter elektrischer Ströme auch künstlich in großem Maßstabe auszuführen.

Die atmosphärische Luft besteht aus einem Gemisch verschiedener Gase und Dämpfe, vornehmlich aus Stickstoff und Sauerstoff, gegen die alle andern Bestandteile weit zurücktreten. Es kommen noch einige andere gasförmige Elemente in Betracht, deren wichtigstes das Argon ist, ferner enthält die Luft Wasserdampf, Kohlen-

dioxyd (CO_2) und häufig Spuren von Ammoniak und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Hierzu kommen in den niederen Luftschichten noch Staubteilchen, Mikroben usw. Die Zusammensetzung der nicht durch Atmung, Fäulnis, technische Prozesse oder vulkanische Ausströmungen verdorbenen Luft ist eine sehr konstante. Dem Volumen nach enthält sie 78 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff, während 1 % auf die übrigen Bestandteile, namentlich das Argon, entfällt, dem Gewicht nach 75,5 % Stickstoff und 23 % Sauerstoff. Das konstante Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff, das die Luft an allen Orten der Erdoberfläche und in allen Höhen der Atmosphäre aufweist, könnte darauf schließen lassen, daß es sich nicht um ein Gemenge, sondern um eine chemische Verbindung beider handelt. Es hat indessen jedes der beiden Elemente in der Luft seine Eigenschaften beibehalten, nur sind sie soweit verändert, als die gegenseitige Verdünnung erwarten läßt. So läßt sich z. B. die Dichte der Luft aus der ihrer Bestandteile berechnen, jedes Gas hat ferner die ihm eigene Löslichkeit in Wasser und seine Diffusionsgeschwindigkeit beibehalten, auch erhält man durch Mischung von Sauerstoff mit Stickstoff ein Gas von den Eigenschaften der Luft, ohne daß hierbei eine Wärmeentwicklung oder Abkühlung eintritt, ferner gelingt es, Sauerstoff und Stickstoff der Luft auf rein mechanischem Wege voneinander zu trennen, z. B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser. Die Luft ist in Wasser etwas löslich, und zwar vermehrt sich die Löslichkeit proportional dem Druck (S. 20). Treibt man durch Verminderung des Drucks oder durch Erwärmen die absorbierte Luft aus, so besteht sie nicht mehr aus annähernd 4 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, sondern aus 1,9 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff, der Sauerstoff ist also leichter löslich. Auch durch ihre verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit durch poröse Membranen lassen sich die beiden Gase trennen, da der Stickstoff als das leichtere Gas schneller diffundiert (S. 19). Ferner entspricht das Mengenverhältnis, in dem sie in der Luft vorkommen, nicht der allgemeinen Regel, daß die Volumen zweier Gase, die sich miteinander verbinden, zueinander in dem Verhältnis einfacher ganzer Zahlen stehen (S. 22). Daß die Luft in ihrer Zusammensetzung anscheinend unveränderlich ist, während durch Verbrennung und Atmung fortwährend große Mengen Sauerstoff verbraucht werden und der Stickstoff ebenfalls, wenn auch in geringerer Menge, in Verbindungen übergeht, rührt daher, daß beide Elemente einen Kreislauf vollziehen, der zu einem Gleichgewicht führt. Beim Sauerstoff wird dieses Gleichgewicht durch die Eigenschaften der Pflanzen herbeigeführt, das durch Verbrennung und Atmung entstandene Kohlendioxyd unter Abscheidung von elementarem Sauerstoff zu zerlegen, für den Stickstoff durch die Tätigkeit denitrifizierender Bakterien.

Ein Liter von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreiter Luft wiegt bei 0° und unter Atmosphärendruck 1,29327 g. Sie ist, namentlich in trockenem Zustande, ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Um ihre Zusammensetzung festzustellen, bedient man sich des Verfahrens, das S. 156 für die Isolierung des Stickstoffs aus der Luft angegeben wurde. Man leitet eine bekannte, in einem Gasometer befindliche Luftmenge zunächst durch ein Rohr mit Chlorcalcium, in dem der Wasserdampf, und sodann durch ein Gefäß mit Ätzkali, in dem das Kohlendioxyd absorbiert wird und erfährt den Gehalt der

Luft an beiden Bestandteilen aus der Gewichtszunahme der beiden Gefäße. Die aus ihnen austretende Luft wird durch ein glühendes Rohr geleitet, das Kupferspäne enthält. Das glühende Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd und die Menge des Sauerstoffs kann sowohl an der Gewichtszunahme des Kupfers, als an der Volumenverminderung des Gases erkannt werden. Der nicht absorbierte Rest besteht aus Stickstoff (nebst Argon). Das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff läßt sich am genauesten nach der BUNSEN'schen

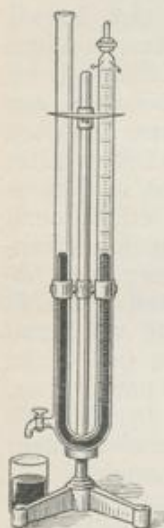


Abb. 38.
Ermittelung des
Verhältnisses
zwischen Sauerstoff
und Stickstoff
in der Luft.

Methode bestimmen, die darauf beruht, daß man zu einer genau gemessenen, in einem Eudiometer (von eúdios, heiter, wolkenlos [Luft], und métron, Maß) über Quecksilber befindlichen Luftmenge Wasserstoff treten und durch das Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen läßt (Abb. 38). Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich hierbei zu Wasser und es findet eine Volumenverminderung statt, die dem zur Wasserbildung verbrauchten Sauerstoff und Wasserstoff entspricht. Da sich 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff verbindet, so beträgt das Volumen des vor der Reaktion in dem Gasgemenge vorhandenen Sauerstoffs den dritten Teil der Volumenverminderung. Nach den genauesten Feststellungen enthält ein Liter wasserfreier Luft:

780,3 ccm Stickstoff,
209,9 ccm Sauerstoff,
9,4 ccm Argon,
0,3 ccm Kohlendioxyd.

Der Wassergehalt der Luft ist sehr verschieden und ganz von der Temperatur, der Witterung und Örtlichkeit abhängig. Ein Liter Luft von 10° löst höchstens 0,0094 g Wasser (S. 59), je niedriger die Temperatur, desto eher ist die Luft mit Wasser gesättigt, wird sie noch weiter abgekühlt, so wird sie übersättigt und das Wasser schlägt sich als Tau oder Regen nieder. Meistens besitzt die Luft jedoch nicht den höchsten Feuchtigkeitsgrad. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft in verschiedenen Ländern ist ganz von der gegenseitigen Lage von Meer und Land und von der vorherrschenden Windrichtung abhängig. In Mitteleuropa bringen die Südwestwinde die größte, die Ostwinde die geringste Feuchtigkeit. Auch der Gehalt an Kohlendioxyd ist Schwankungen unterworfen, er ist aus naheliegenden Gründen in den Städten größer als auf dem Lande. Trotzdem der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd sehr gering ist, ist er für das Wachstum der Pflanzen von größter Wichtigkeit, ebenso wie der Wasserdampf für die meteorologischen Verhältnisse.

In geschlossenen Räumen, in denen sich viele Menschen aufhalten, wird die Luft verdorben. Das rührt nicht nur von ihrem vermehrten Gehalt an Kohlendioxyd¹, das in den Mengen, in denen es hier vorkommt, nicht direkt schädlich wirkt, es kommen vielmehr in der Regel noch andere Umstände, wie Rauch, übermäßige Feuchtigkeit, un-

¹ Man spricht in der Regel von dem Kohlensäuregehalt der Luft, meint damit aber den Gehalt an Kohlendioxyd CO₂, das das Anhydrid der Kohlensäure darstellt.

angenehme Gerüche, hinzu, um ein oberflächlicheres Atmen herbeizuführen als in frischer Luft und um bei empfindlichen Menschen Übelkeit hervorzurufen.

Die Verflüssigung der Luft wird seit einer Reihe von Jahren in großem Maßstabe ausgeführt und ist in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht von großer Bedeutung geworden. Nachdem lange Zeit alle Versuche, Sauerstoff und Stickstoff durch Druck von mehreren hundert Atmosphären zu verflüssigen, erfolglos geblieben waren, weshalb man diese Gase als permanente oder inkoerzible bezeichnete, gelang 1877 die Verflüssigung des Sauerstoffs (durch CAILLETET und PICTET, S. 44) und die des Stickstoffs (durch CAILLETET) dadurch, daß der Druck, der auf den sehr stark komprimierten Gasen lastete, plötz-

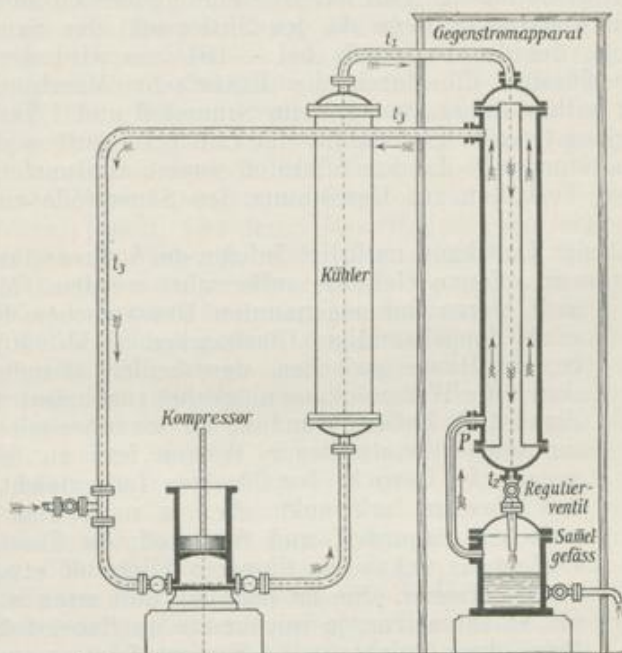


Abb. 39. LINDE'S Maschine zur Verflüssigung der Luft.

lich aufgehoben wurde. Jede Ausdehnung eines Gases ist mit Abkühlung verbunden, weil das Gas hierbei Arbeit leisten muß, und die hierzu erforderliche Energie entzieht es seiner Umgebung als Wärme. Die Gase verwandelten sich daher infolge der starken Abkühlung in einen Nebel. Die Erfolglosigkeit der früheren Versuche ist darauf zurückzuführen, daß die Gase noch nicht unter ihre kritische Temperatur abgekühlt waren, oberhalb dieser Temperatur können sie aber durch keinen Druck verflüssigt werden (S. 20). Heute bedient man sich zur Verflüssigung der Luft der von LINDE konstruierten Maschine, die ebenfalls auf dem Prinzip der Abkühlung der Gase durch Ausdehnung, verbunden mit dem Gegenstromprinzip beruht. Die durch die Kompressionspumpe (Abb. 39) eingesaugte Luft wird beim Niedergange des Kolbens auf etwa 50 Atmosphären zusammengepreßt und durch den Kühler, an den sie die durch die Kompression erzeugte

Wärme abgibt, und das Rohr $t_1 t_2$ nach dem Regulierventil geführt, durch das sie in das Sammelgefäß strömt. Beim Ausströmen aus dem Regulierventil tritt Aufhebung des Drucks und daher Ausdehnung und Abkühlung des Gases ein. Aus dem Sammelgefäß strömt die Luft durch das Rohr P in den das Zuleitungsrohr $t_1 t_2$ umgebenden Mantel und kühlt die nach dem Sammelgefäß strömende Luft ab, um dann durch das Rohr 1_3 wieder der Pumpe zugeführt zu werden. Die Luft wird mithin durch die Pumpe in dauerndem Kreislauf erhalten, und die in das Sammelgefäß eintretende Luft muß eine immer tiefere Temperatur annehmen, da sie, ehe sie zur Ausdehnung gelangt, immer weiter vorgekühlt wird. Auf diese Weise sinkt die Temperatur der Luft schließlich auf -191° , bei der sie sich unter Atmosphärendruck verflüssigt. Diese flüssige Luft hat aber eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische, denn da der Siedepunkt des Sauerstoffs bei -182° liegt, der des Stickstoffs bei -194° , so wird der Sauerstoff leichter verflüssigt, die durch die LINDE'sche Maschine erhaltene Flüssigkeit enthält daher etwa 2 Teile Sauerstoff und 1 Teil Stickstoff. Aus demselben Grunde wird die flüssige Luft beim Aufbewahren immer reicher an Sauerstoff, da der Stickstoff zuerst verdunstet. Man benutzt dieses Verhalten zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft (S. 44).

Die flüssige Luft kann natürlich infolge der immerwährenden Verdunstung nur in offenen Gefäßen aufbewahrt werden. Man bedient



Abb. 40.
Dewar'sches
Gefäß für
flüssige Luft.

sich hierzu der sogenannten DEWAR'schen Gefäße, die sind doppelwandige Glasflaschen (Abb. 40) mit luftleerem Raum zwischen den beiden Wandungen, wodurch die Wärmeleitung möglichst verhindert wird, außerdem ist die äußere Wandung an der Innenseite versilbert, um auch die strahlende Wärme fern zu halten. Das spezifische Gewicht der flüssigen Luft gleicht etwa dem des Wassers, schwankt aber je nach dem Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff, da flüssiger Sauerstoff etwas schwerer, flüssiger Stickstoff etwas leichter ist als Wasser. Sie ist hellblau, und zwar ist die Farbe um so intensiver, je reicher sie an Sauerstoff ist. Eine Folge ihres Reichtums an Sauerstoff ist es auch, daß ein glimmender Holzspahn, in flüssige Luft getaucht, mit leuchtender Flamme verbrennt. Sie ist heute im Handel

zu haben und ist ausgezeichnet zum Studium der Erscheinungen geeignet, die bei tiefer Temperatur eintreten. Alkohol und Äther, in dünnwandigen Reagenzgläsern in flüssige Luft gebracht, erstarren schnell, und auch bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Stoffe, wie Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, scheiden sich in Kristallen aus, wenn sie in flüssige Luft geleitet werden.

Die Edelgase.

Die atmosphäre Luft enthält außer Stickstoff und Sauerstoff noch eine Anzahl anderer gasförmiger Elemente, und zwar, nach der Menge ihres Vorkommens geordnet: Argon (Ar), Neon (Ne), Helium (He), Krypton (Kr) und Xenon (X). Nur das Argon kommt in bemerkenswerter Menge vor, es macht rund 1% der Luft aus (dem Gewicht nach 1,29%, dem Volumen nach 0,94%), während die andern vier

Gase zusammen noch nicht 0,002 % ausmachen. Die Entdeckung des Argons durch RAYLEIGH wurde durch die Beobachtung herbeigeführt, daß der aus der atmosphärischen Luft durch Absorption von Sauerstoff gewonnene Stickstoff schwerer ist als der auf chemischem Wege aus Verbindungen abgeschiedene (1893). Ein Liter atmosphärischer Stickstoff wiegt 1,2572 g, ein Liter des auf chemischem Wege gewonnenen 1,2505 g. RAYLEIGH schloß hieraus, daß dem atmosphärischen Stickstoff ein schwereres Gas beigemischt ist, und es gelang ihm gemeinschaftlich mit RAMSAY, es dadurch zu isolieren, daß er durch ein Gemisch von Luft und Sauerstoff bei Gegenwart von Kali (KOH) so lange den elektrischen Funken schlagen ließ, als noch eine Verminderung des Volumens eintrat. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich hierbei und die Verbindung wird vom Kali absorbiert. Es blieb dann ein Gasrest übrig, der sich nach der Absorption des überschüssigen Sauerstoffs als ein bisher unbekanntes Gas erwies, das durch gänzliche Unfähigkeit, chemische Reaktionen einzugehen, ausgezeichnet ist. Wegen dieser Eigenschaft erhielt es den Namen Argon (argós, träge). Bei der Destillation größerer Mengen flüssiger Luft entdeckten dann RAMSAY und TRAVERS drei weitere elementare Gase, die sie Neon (neós, neu), Krypton (kryptós, verborgen) und Xenon (xénos, fremd) nannten. Das Helium war schon 1869 auf spektroskopischem Wege in den den glühenden Sonnenball umgebenden Gasmassen entdeckt worden, wo es, ebenso wie in der Chromosphäre anderer Fixsterne, in sehr großen Mengen vorkommt, und hatte daher seinen Namen erhalten. Sein Vorkommen auf der Erde wurde erst 1895 von RAMSAY festgestellt, der fand, daß das aus einem norwegischen Mineral, dem Cleveit, einem Uranpecherz, beim Erhitzen entweichende Gas außer Stickstoff und Argon auch Helium enthält. Man hat es seitdem in vielen andern Mineralien, gleich dem Argon in zahlreichen Mineralquellen und auch in der Atmosphäre aufgefunden. Alle diese Elemente sind, wie das Argon, chemisch völlig indifferent, es ist noch nicht gelungen, eins von ihnen in eine Verbindung überzuführen, und aus diesem Grunde haben sie den Namen Edelgase erhalten, da auch die Edelmetalle durch Beständigkeit in elementarem Zustande ausgezeichnet sind. In welcher Form die Gase in den Mineralien enthalten sind, aus denen sie beim Erhitzen entweichen, ist nicht bekannt. Aus der atmosphärischen Luft lassen sie sich gewinnen, indem man den Sauerstoff durch Überleiten der Luft über glühendes Kupfer und den Stickstoff durch Überleiten über glühendes Magnesium oder Calcium bindet.

Das Helium ist das leichteste der fünf Edelgase, es ist doppelt so schwer als Wasserstoff und nächst diesem das leichteste Gas, es hat auch am längsten von allen Gasen den Versuchen, es zu verflüssigen, widerstanden, sein Verflüssigungspunkt liegt bei -268° , also nur wenige Grade über dem absoluten Nullpunkt. Es nähert sich auch noch mehr als der Wasserstoff dem Zustande eines „idealen Gases“, d. h. es folgt den physikalischen Gesetzen in bezug auf Änderungen des Volumens durch Druck und Temperatur mit geringeren Abweichungen, als alle andern Gase (S. 34). Aus diesem Grunde wird es zur Darstellung von „Heliumthermometern“ benutzt. Alle fünf Edelgase gleichen in ihren äußeren Eigenschaften dem Stickstoff, alle sind aber dadurch ausgezeichnet, daß ihre Molekeln einatomig sind, ihr

Molekulargewicht ist also gleich dem Atomgewicht. Ihr Molekulargewicht läßt sich leicht durch Bestimmung ihrer Dichte feststellen, das Atomgewicht kann aber nicht auf dem üblichen Wege aus der Zusammensetzung ihrer Verbindungen ermittelt werden, da es solche nicht gibt, doch hat sich mit Hilfe physikalischer Methoden beweisen lassen, daß die fünf Gase aus einatomigen Molekeln bestehen (s. unten). Charakteristisch für die Edelgase sind ihre Spektren, durch die sie erkannt und unterschieden werden (s. Spektralanalyse).

Atomgewichte und Siedepunkte der Edelgase:

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Atomgewicht	4	20	39,9	83,0	130,7
Siedepunkt	-268°	243°	-186°	-152°	-109°

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase. Wird ein Gas erwärmt, so dehnt es sich aus, d. h. die ihm zugeführte Wärme dient nicht nur zur Erhöhung der Temperatur des Gases, sondern auch zur Arbeitsleistung. Wird die Ausdehnung aber dadurch verhindert, daß sich das Gas in einem geschlossenen Raume befindet, so findet keine Arbeitsleistung statt, und es ist die Wärmemenge, die ihm zugeführt werden muß, um seine Temperatur um einen bestimmten Betrag zu erhöhen, geringer, als im ersten Falle. Die Wärmemenge, die der Masseneinheit eines Stoffes zugeführt werden muß, um sie um 1° zu erwärmen, nennt man seine spezifische Wärme. Es ist also die spezifische Wärme eines Gases, wenn es sich nicht ausdehnen kann, geringer, als wenn es sich ausdehnt und seinen Druck unverändert beibehält, oder die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist kleiner, als die bei konstantem Druck. Zwischen diesen beiden Arten der spezifischen Wärme der Gase besteht ein ganz bestimmtes Verhältnis, und zwar läßt sich berechnen, daß, unter der Voraussetzung, daß die gesamte dem Gase zugeführte Wärmemenge nur zu seiner Erwärmung und Ausdehnung dient, die spezifische Wärme bei konstantem Druck sich zu der bei konstantem Volumen verhält wie 5 zu 3 oder das Verhältnis ist = 1,66. Das Verhältnis ist aber bei allen Gasen, die wir auch aus chemischen Gründen als mehratomig betrachten, kleiner, was sich darauf zurückführen läßt, daß die zugeführte Wärme nicht nur dazu dient, die Bewegung der Molekeln, die im Gasdruck zum Ausdruck kommt, zu verstärken (s. kinetische Gastheorie, S. 34), sondern daß ein Teil dazu verbraucht wird, die Bewegungen der Atome innerhalb der Molekeln zu vermehren. Bei einatomigen Gasen kann ein Wärmeverbrauch für diesen Zweck nicht stattfinden, bei ihnen ist daher das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen genau 1,66. Dies ist der Beweis für die Einatomigkeit der Edelgase.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff die drei Verbindungen NH_3 , Ammoniak, N_2H_4 , Hydrazin, und N_3H , Stickstoffwasserstoffsäure.

Ammoniak.

Das Ammoniak, NH_3 , ist nächst der Salpetersäure die am weitesten verbreitete und wichtigste aller Stickstoffverbindungen. Es ist ein Gas, das in reinem Zustande zuerst 1774 von PRIESTLEY isoliert wurde. Sein Vorkommen in der atmosphärischen Luft und seine Entstehung im Erdboden als Produkt der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wurde schon erwähnt. Verbunden mit Säuren, in Form von Ammoniumsalzen, namentlich als Ammoniumchlorid, NH_4Cl , und Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kommt es im Erdboden in der Nähe von Vulkanen vor.

Beim Erwärmen eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff entsteht kein Ammoniak, wohl aber bildet es sich in geringer Menge, wenn man den elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen läßt. Andererseits wird Ammoniak durch den elektrischen Funken in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt, und zwar überwiegt diese Reaktion

bedeutend, so daß die Vereinigung nur eine sehr unvollkommene sein kann. Indessen kann man den Luftstickstoff in Ammoniak überführen, wenn man die Luft erst von Sauerstoff befreit und sie dann über glühendes Magnesium leitet. Es bildet sich hierbei Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , das sich mit Wasser zu Magnesiumhydroxyd und Ammoniak umsetzt: $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$. Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, z. B. beim Erwärmen eines Gemenges von Natriumnitrat, Eisenpulver und Natronlauge. Der Stickstoff kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Verbindungen geht beim Erhitzen leicht in Ammoniak über. Hierauf beruht die technische Gewinnung des Ammoniaks, das ein Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation ist. Die Steinkohle enthält 1—2% Stickstoff in Verbindungen unbekannter Art, wird nun die Kohle zur Erzeugung des Leuchtgases der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht ein Teil des Stickstoffs zu-

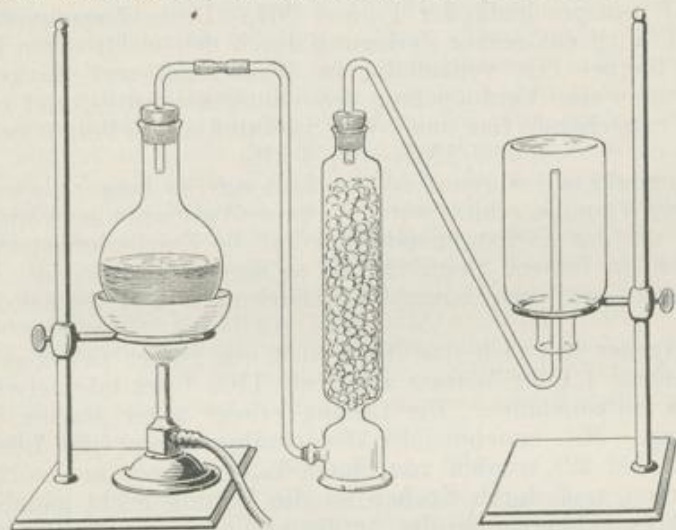
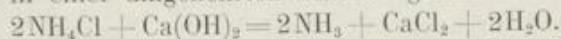


Abb. 41. Gewinnung von Ammoniakgas aus wässrigem Ammoniak.

sammen mit dem Leuchtgase als Ammoniak, das in den Waschwässern, die das Leuchtgas zu seiner Reinigung durchstreichen muß, zurückbleibt. Will man im Laboratorium das Ammoniak als Gas gewinnen, so bringt man in eine Retorte Ammoniumchlorid und gelöschten Kalk, Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, und erhitzt, wobei das Gas entweicht, das wegen seiner Löslichkeit in Wasser über Quecksilber aufgefangen werden muß oder, da es leichter ist als Luft, durch Luftverdrängung in einer umgekehrten Flasche gesammelt werden kann:

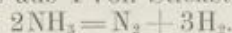


Einfacher ist es, eine konzentrierte wässrige Ammoniaklösung in einem Kolben mäßig zu erwärmen und das entweichende Gas, um es zu trocknen, durch eine Flasche mit gebranntem Kalk zu leiten (Abb. 41). (Calciumchlorid darf zum Trocknen nicht benutzt werden, da es sich mit Ammoniak verbindet.)

Das Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das, in größeren Mengen eingeatmet, erstickend wirkt. Es ist wenig mehr

als halb so schwer als die Luft, ein Liter wiegt bei 0° und Atmosphärendruck 0,771 g. Durch Druck oder Abkühlung läßt es sich leicht zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt bei -33,5° liegt, unter -70° abgekühlt erstarrt es zu einer weißen Kristallmasse. Bei Zimmertemperatur genügt ein Druck von 7 Atmosphären, um es zu verflüssigen. Seine kritische Temperatur liegt bei +131°, der kritische Druck beträgt 113 Atmosphären (S. 21). Das flüssige Ammoniak besitzt eine sehr große Verdampfungswärme und erzeugt daher bei der Verdunstung eine sehr tiefe Temperatur. Es wird aus diesem Grunde als Kühlmittel fabrikmäßig hergestellt, kommt in stählernen Flaschen in den Handel und wird zur Eisfabrikation benutzt. Hierzu dient die CARRÉ'sche Eismaschine, in der das in einem eisernen Zylinder verflüssigte Ammoniak durch plötzliche Aufhebung des Drucks zur schnellen Verdunstung gebracht wird.

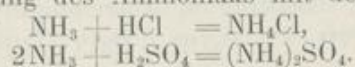
Das aus seiner Dichte berechnete Molekulargewicht des Ammoniaks beträgt 17, entsprechend der Formel NH_3 . Diese Zusammensetzung ergibt sich auch aus seiner Zerlegung durch den elektrischen Funken. Es wird hierbei fast vollständig in Wasserstoff und Stickstoff gespalten, wobei eine Verdoppelung des Volumens eintritt, und zwar besteht das entstehende Gas aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff:



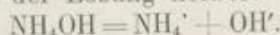
Das Ammoniakgas verbrennt an der Luft nur so lange, als es durch eine andere Flamme erhitzt wird, da seine Verbrennungswärme nicht ausreicht, um das nachströmende Gas auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen, in reinem Sauerstoff ist es hingegen brennbar. Bei der Verbrennung entstehen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und Wasser.

In Wasser löst sich das Ammoniak mit großer Leichtigkeit auf, bei 0° vermag 1 Liter Wasser mehr als 1100 Liter oder etwa 875 g Ammoniak aufzunehmen. Die Lösung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit schnell ab, bei 22° werden von einem Liter Wasser nur noch 500 g aufgenommen, und durch Kochen ist die Lösung leicht gänzlich von Ammoniak zu befreien. Bei der Auflösung findet eine starke Volumenvermehrung der Flüssigkeit statt, so daß das spezifische Gewicht der Lösung geringer ist als das des Wassers, die bei 0° gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht 0,870. Die wässrige Lösung führt den Namen Ätzammoniak oder Salmiakgeist, ein 10 Gewichtsprozent Ammoniak enthaltender Ammoniakgeist ist der *Liquor Ammonii caustici* des Arzneibuchs. Auch in vielen andern Lösungsmitteln, namentlich in Alkohol, löst sich das Ammoniak leicht auf. Die wässrige Lösung gibt beständig Ammoniak an die Luft ab und besitzt daher den Geruch des Ammoniaks. Sie hat ätzende Eigenschaften, deren Stärke ganz von der Konzentration abhängt. Auf der Haut erzeugt sie Rötung und Brennen, sie dient in der Medizin, namentlich in Mischung mit Ölen, in Form von Linimenten (linire, einreiben) als Hautreizmittel. Ferner dient sie gegen Insektenstiche, die saure Stoffe, wie Ameisensäure, in die Wunde bringen, auch gegen Schlangenbisse hat man sie angewandt, doch ist der Nutzen nicht erwiesen. Rotes Lakmuspapier wird von der Ammoniaklösung gebläut, sie besitzt also die charakteristischen Eigenschaften der Basen, doch kommen diese nur der Lösung zu, sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas

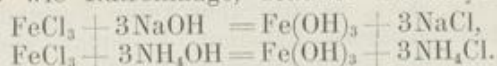
bläut rotes Lakmuspapier nicht. Die Auflösung des Ammoniaks in Wasser muß also zur Bildung von Hydroxyljonen Veranlassung geben (S. 92). Versetzt man die Ammoniaklösung mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein, so hinterbleibt ein kristallisierter Rückstand, der sich als ein Salz der Zusammensetzung NH_4Cl erweist. Dieselbe Verbindung entsteht beim Zusammentreffen von Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas, sie macht sich z. B. bei der Annäherung einer offenen Flasche mit Salmiakgeist an eine solche mit starker Salzsäure als weißer Nebel bemerkbar. Versetzt man die Ammoniaklösung mit Schwefelsäure, so hinterbleibt beim Eindampfen ein Salz der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Diese Verbindungen entstehen also durch direkte Vereinigung des Ammoniaks mit den Säuren:



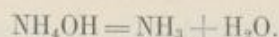
Ebenso vermag sich das Ammoniak mit anderen Säuren zu Salzen zu vereinigen und alle enthalten die Atomgruppe NH_4 , die als selbständige Molekel nicht existiert. Diese Atomgruppe ist also ein Radikal (S. 144), und zwar, da sie in den Säuren ein Wasserstoffatom vertritt, ein einwertiges Radikal, sie wird Ammonium genannt. Die Ammoniumsalze sind den Metallsalzen ganz analog zusammengesetzt, nur ist an Stelle des Metalls das Ammoniumradikal getreten, z. B. NaCl , Natriumchlorid, und NH_4Cl , Ammoniumchlorid, K_2SO_4 , Kaliumsulfat, und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammoniumsulfat. Die Existenz dieses Radikals, NH_4 , erklärt auch die alkalische Reaktion der Ammoniaklösung. Wenn wir annehmen, daß sich das Wasser ebenso wie die Säuren mit Ammoniak verbindet, so vollzieht sich zwischen Wasser und Ammoniak die Reaktion: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$. Die Verbindung NH_4OH , Ammoniumhydroxyd, stellt aber eine völlige Analogie zu den Metallbasen, z. B. KOH , Kaliumhydroxyd, und NaOH , Natriumhydroxyd, dar, und ihre Dissoziation in Ammoniumjonen und Hydroxyljonen führt die alkalische Reaktion der Lösung herbei:



Die Ammoniaklösung zeigt auch alle andern Eigenschaften, die durch die Gegenwart von Hydroxyljonen bedingt werden, so hat sie die Fähigkeit, Säuren zu neutralisieren und viele Metalle aus den Lösungen ihrer Salze als Hydroxyde auszufällen. So fällt sie aus Eisenchloridlösung, ebenso wie Natronlauge, braunes Eisenhydroxyd:



Die Stärke einer Base hängt von der Konzentration der Hydroxyljonen, also von ihrem Dissoziationsgrade ab, und dieser wird durch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt (S. 115). Eine wässrige Ammoniaklösung besitzt nur ein geringes Leitvermögen für den elektrischen Strom, sie ist also nur eine schwache Base. Die Hauptmengen des Ammoniaks sind in der Lösung als freie NH_3 -Molekeln enthalten und nur ein geringer Teil als Ammoniumhydroxyd, das zum Teil in Ammoniumjonen und Hydroxyljonen dissoziiert. Wir haben demnach in der Lösung NH_3 -Molekeln, undissoziierte NH_4OH -Molekeln, positive NH_4 -Jonen und negative OH -Jonen anzunehmen. Das Ammoniumhydroxyd kann aus der Lösung nicht isoliert werden, da es leicht in Ammoniak und Wasser zerfällt:



Hierauf beruht es, daß sich das Ammoniak aus der wässrigen Lösung durch Erwärmen vollständig austreiben läßt. Der Hauptgrund für die Annahme der Existenz des Ammoniumhydroxyds beruht auf der Analogie in den Reaktionen der Ammoniaklösung mit denen der Basen. Die durch Vereinigung des Ammoniaks mit Säuren entstehenden Salze sind hingegen in wässriger Lösung weitgehend dissoziiert in Ammoniumjonen und Säureanionen, z. B.: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Sämtliche Ammoniumsalze lassen sich daran erkennen, daß durch Natronlauge aus ihnen Ammoniak abgeschieden wird, das sich durch den Geruch wahrnehmen läßt. Die Reaktion vollzieht sich zunächst unter Bildung des wenig dissoziierten Ammoniumhydroxyds:



das zum größten Teil in Ammoniak und Wasser zerfällt. Da das Ammoniak flüchtig ist, so wird es auch als flüchtiges Alkali bezeichnet, im Gegensatz zum Kalium- und Natriumhydroxyd, die nicht flüchtig sind und fixe Alkalien genannt werden.

Das wässrige Ammoniak kommt in verschiedenen Konzentrationen in den Handel, außer dem offizinellen 10prozentigen namentlich noch eine etwa 35% Ammoniak enthaltende Lösung vom spezifischen Gewicht 0,880.¹ Es wird in der Technik in sehr großen Mengen gebraucht, dient ferner als Reagens im Laboratorium und wird auch im Haushalt verwandt.

Ammoniak vermag mit einigen Metallen beim Erhitzen in der Weise zu reagieren, daß sein Wasserstoff ganz oder teilweise durch das Metall ersetzt wird. So entsteht beim Erhitzen von Natrium in trockenem Ammoniak eine Verbindung der Formel NH_2Na , Natriumamid, während Wasserstoff entweicht. Unter denselben Bedingungen entsteht aus Ammoniak und Magnesium das Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 . Mit vielen Metallsalzen verbindet sich das Ammoniak zu sogenannten Metallammoniakverbindungen, z. B. mit Kupfersulfat zu $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen gehören zu den komplexen Salzen (s. dort).

Aus der Zusammensetzung des Ammoniaks, NH_3 , ergibt sich, daß der Stickstoff in ihm dreiwertig ist. Im Ammoniumchlorid, NH_4Cl , ist der Stickstoff mit fünf einwertigen Elementen verbunden, also fünfwertig. Daß er fünfwertig aufzutreten vermag, ergibt sich auch aus der Verbindung, N_2O_5 , es gibt aber keine Verbindung des Stickstoffatoms mit fünf Wasserstoffatomen, vielmehr kennen wir nur solche Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs, in denen wenigstens eine Valenz durch ein negatives Radikal gesättigt ist. Solche negative Radikale sind in den Ammoniumsalzen die Säurereste oder im Ammoniumhydroxyd das Hydroxyl. Bei der Bildung einer Ammoniumverbindung aus Ammoniak geht der Stickstoff also aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über.

Von den Salzen des Stickstoffs stellt das Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ein wichtiges Düngemittel dar, durch das den Pflanzen der zu ihrer Ernährung erforderliche Stickstoff zugeführt wird. Neuerdings sind in großem Maßstabe Versuche ausgeführt worden, das

¹ Über das spez. Gew. der Ammoniaklösungen s. Tabelle VIII am Schlusse des Werks.

Ammoniumsulfat hierbei durch den „Kalkstickstoff“ zu ersetzen, der beim Überleiten von Luftstickstoff über erhitztes Calciumcarbid, CaC_2 , entsteht: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$. Aus dem Kalkstickstoff läßt sich der gesamte Stickstoff durch gespannten Wasserdampf als Ammoniak austreiben: $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$, und dieselbe Reaktion vollzieht sich vermutlich im Ackerboden bei der Verwendung des Kalkstickstoffs als Düngemittel.

Liquor Ammonii caustici. Die im Handel befindliche Ammoniaklösung entstammt den Gaswaschwässern der Leuchtgasfabrikation (S. 165). Diese unreinen Waschwässer werden mit Kalk versetzt, das Ammoniak wird durch Erhitzen ausgetrieben und durch Einleiten in verdünnte Schwefelsäure auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Hieraus wird das reine Ammoniak gewonnen, indem das Ammoniumsulfat mit gelöschtem Kalk erhitzt wird:



Das Ammoniak wird in reinem Wasser aufgefangen. Der officinelle *Liquor Ammonii caustici* enthält 10 Gewichtsprozent Ammoniak, was einem spezifischen Gewicht von 0,960 entspricht. Die Lösung muß klar, farblos und völlig flüchtig sein. Als Erkennungsreaktion dient der Geruch, die alkalische Reaktion und die Nebelbildung bei der Annäherung von Salzsäure.

Die weitere Prüfung wird sich auf solche Substanzen erstrecken, die infolge mangelnder Sorgfalt bei der Darstellung oder infolge unzureichender Aufbewahrung in die Flüssigkeit gelangt sein können. Insbesondere prüft man auf Ammoniumcarbonat (durch Vermischen mit dem mehrfachen Volumen Kalkwasser), auf einen Gehalt an Kalk (mit Oxalsäure), auf Sulfate, Chloride und Metalle. Die mit Salpetersäure neutralisierte Ammoniaklösung soll beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen weißen Rückstand von Ammoniumnitrat zurücklassen. Ist er nicht farb- und geruchlos, so könnte dies von brenzlichen Produkten aus dem Gaswaschwasser herrühren. Der Rückstand soll sich bei höherer Temperatur vollständig verflüchtigen. Der Gehalt an Ammoniak wird außer durch das spezifische Gewicht durch Titration mit Normal-Salzsäure ermittelt.

Eine alkoholische Ammoniaklösung ist unter dem Namen *Liquor Ammonii caustici spirituosus* oder *Spiritus Dzondii* in Gebrauch. Sie enthält ebenfalls 10 Gewichtsprozent Ammoniak und besitzt das spezifische Gewicht 0,808—0,810. Zu ihrer Darstellung geht man am besten von einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung aus, aus der man das Ammoniak durch Erwärmen austreibt (Abb. S. 165) und in Weingeist leitet. Die Prüfung der weingeistigen Lösung ist dieselbe, wie die der wässrigen.

Hydrazin, N_2H_4 .

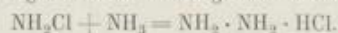
Eine Verbindung, die in naher Beziehung zum Ammoniak steht, ist das Hydrazin. Seine Zusammensetzung und sein Molekulargewicht entsprechen der Formel N_2H_4 und man erklärt seine Konstitution durch die Annahme, daß zwei dreiwertige Stickstoffatome mit je einer Valenz aneinander gebunden sind, während alle übrigen Valenzen durch Wasserstoff gesättigt sind: $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$. Die einwertige ungesättigte Atomgruppe $-\text{NH}_2$ führt den Namen Amidogruppe, man nennt das Hydrazin daher auch Diamid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $113,5^\circ$ siedet und bei $+1,4^\circ$ erstarrt. Das Hydrazin ist viel weniger beständig als das Ammoniak, namentlich von Oxydationsmitteln wird es leicht angegriffen. Beim Erhitzen zerfällt es leicht in Stickstoff und Ammoniak. In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung zu einer stark basischen Flüssigkeit, aus der es durch Destillation nicht in reinem Zustande abgeschieden werden kann, viel-

mehr destilliert ein Hydrat des Hydrazins $N_2H_4 \cdot H_2O$ über. Nur durch Destillation mit wasserentziehenden Mitteln, wie Bariumoxyd, ist es wasserfrei zu erhalten. Es vereinigt sich sowohl mit einem als mit zwei Äquivalenten Säure zu beständigen Salzen, z. B. $N_2H_4 \cdot HCl$ und $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit ist es ein starkes Reduktionsmittel und findet als solches bei chemischen Arbeiten Verwendung. Am meisten wird das beständige und ziemlich schwer lösliche Sulfat $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ benutzt.

Die Darstellung des Hydrazins geschieht mit Hilfe kompliziert zusammengesetzter organischer Verbindungen, deren Beschreibung der organischen Chemie angehört. Seine einfachste Bildungsweise, die sich aber zur praktischen Darstellung nicht eignet, ist die Reduktion der untersalpetrigen Säure:



Technisch wird es heute gewonnen, indem man eine wässrige Ammoniaklösung mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, $NaOCl$, versetzt. Das Hypochlorit wirkt chlorierend auf das Ammoniak unter Bildung von Monochloramin, NH_2Cl , das nicht isoliert wird, sondern sofort nochmals reagiert unter Bildung von salzsaurem Hydrazin:



Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, N_3H .

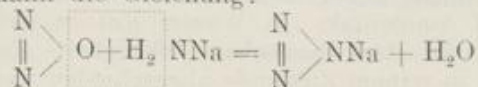
Wie das Hydrazin, wurde auch die Stickstoffwasserstoffsäure zuerst mit Hilfe organischer Verbindungen gewonnen. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Hydrazin auf salpetrige Säure:



Sie ist eine bei $+37^\circ$ siedende wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, stark angreifendem Geruch, die sich in Wasser leicht auflöst. Diese Lösung besitzt saure Reaktion, es treten also in der Stickstoffwasserstoffsäure dieselben Elemente, die sich im Ammoniak und im Hydrazin zu basischen Verbindungen vereinigen, zu einer Säure zusammen. Man erkennt daraus, daß die Anzahl der Atome, die eine Molekel zusammensetzen, und die Art ihrer Verkettung für die Eigenschaften einer Verbindung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metalle entstehen Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen vielfach denen der Salzsäure gleichen, so ist das Silbersalz, N_3Ag , in Wasser sehr schwer löslich. Mit Ammoniak und Hydrazin vereinigt sie sich zu den Salzen $NH_3 \cdot N_3H$ oder N_4H_4 und $N_2H_4 \cdot N_3H$ oder N_5H_5 . Die Stickstoffwasserstoffsäure ist sehr unbeständig, sowohl ihre Salze, als namentlich die reine Verbindung N_3H sind sehr explosiv, sie zerfällt bei der Zersetzung in Stickstoff und Wasserstoff. Hierbei wird sehr viel Wärme frei, sie ist also eine endotherme Verbindung (S. 56). Das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamid, NH_2Na , auf Stickstoffoxydul, N_2O . Diese Reaktion gibt einen Anhalt dafür, in welcher Weise die drei Stickstoffatome miteinander verkettet sind. Dem Stick-

stoffoxydul (s. dort) wird die Konstitution $\begin{array}{c} N \\ || \\ N \end{array} \rangle O$ zugeschrieben, und

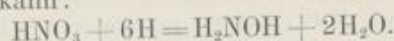
es ergibt sich dann die Gleichung:



Es ist demnach in der Stickstoffwasserstoffsäure eine ringförmige Verkettung dreier Stickstoffatome anzunehmen.

Hydroxylamin, H_2NOH .

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs, wie Salpetersäure, werden durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert. Hierbei läßt sich unter gewissen Bedingungen ein Zwischenprodukt isolieren, dessen Zusammensetzung der Formel NH_3O entspricht, und das sich als Verbindung zwischen der einwertigen Aminogruppe NH_2 und dem Hydroxyl auffassen läßt, dessen Formel daher H_2NOH geschrieben werden kann:



Das Hydroxylamin ist ein fester, bei 33° schmelzender Körper, der unter vermindertem Druck auch destilliert werden kann. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt es sich unter Explosion, wobei Stickstoff, Ammoniak und Wasser entsteht: $3H_2NOH = N_2 + NH_3 + 3H_2O$. Gegen Verbindungen, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, ist es ein energisches Reduktionsmittel, indem es hierbei in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt: $2H_2NOH + 2O = N_2O + 3H_2O$. So werden Silber- und Kupfersalze in alkalischer Lösung durch Hydroxylamin reduziert, das Kupfer wird als Kupferoxydul, das Silber als Metall abgeschieden. Die wässrige Lösung des Hydroxylamins reagiert alkalisch und demgemäß vereinigt es sich mit Säuren zu Salzen, wie $H_2NOH \cdot HCl$, Hydroxylaminchlorhydrat, die wesentlich beständiger sind als die freie Verbindung. Die Fähigkeit zur Salzbildung beweist, daß der Stickstoff im Hydroxylamin dieselbe Wertigkeit besitzt wie im Ammoniak, also dreiwertig ist, und dieser Anschauung wird durch die Annahme Rechnung getragen, daß nur zwei Wasserstoffatome mit dem Stickstoff direkt verbunden sind, während die dritte Stickstoffvalenz durch das einwertige Hydroxyl gesättigt ist.

Stickstoff und die Halogene.

Der Stickstoff des Ammoniaks kann ganz oder teilweise durch Chlor oder Jod ersetzt werden, doch kennt man in reinem Zustande nur die beiden Verbindungen NCl_3 und $NJ_3 \cdot NH_3$.

Der Chlorstickstoff, NCl_3 , entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine Ammoniumchloridlösung: $3Cl_2 + NH_4Cl = NCl_3 + 4HCl$. Er scheidet sich hierbei in Form von gelben Öltröpfchen ab. Die Verbindung ist endotherm, sie kann daher nicht von selbst durch direkte Vereinigung der Elemente entstehen, wohl aber kann sie freiwillig zerfallen, und zwar geschieht das mit großer Heftigkeit und unter starker Wärmeentwicklung, sie ist daher außerordentlich explosiv. Bei der Berührung mit einem Glasstabe, der mit etwas Terpentinöl oder Fett benetzt ist, explodiert sie sofort, ebenso beim Erwärmen oder unter dem Einfluß des Sonnenlichts. Auch bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt der Chlorstickstoff langsam. Konzentrierte Salzsäure zersetzt ihn ohne Explosion: $NCl_3 + 4HCl = 3Cl_2 + NH_4Cl$. Diese Reaktion ist die Umkehrung derjenigen, die zu seiner Bildung führt, welche von beiden eintritt, hängt von der Konzentration der reagierenden Stoffe ab (S. 150).

Der Jodstickstoff bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf wässrige Ammoniaklösung. Man erhält hierbei ein grauschwarzes Pulver, das aber nicht als Trijodstickstoff, NJ_3 , aufzufassen ist, sondern eine Verbindung von Jodstickstoff mit Ammoniak, $NJ_3 \cdot NH_3$, darstellt. Sie ist noch explosiver, als Chlorstickstoff, in trockenem Zustande zersetzt sie sich schon bei der leisesten Berührung mit lautem Knall.

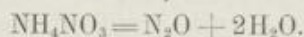
Oxyde des Stickstoffs.

Der Sauerstoff verbindet sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Stickstoff zu Verbindungen, die zum Teil als Säureanhydride auf-

zufassen sind: N_2O , Stickstoffoxydul, NO , Stickstoffoxyd, N_2O_3 , Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid, NO_2 und N_2O_4 , Stickstoffdioxyd und Stickstofftetraoxyd, N_2O_5 , Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid.

Für die Sauerstoffmengen, die mit je zwei Atomen Stickstoff verbunden sind, ergibt sich für diese fünf Verbindungen das Verhältnis 1:2:3:4:5. Diese Feststellung veranlaßte DALTON 1803 zur Aufstellung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 21). Die vier ersten Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind, während Stickstoffpentoxyd fest ist, entstehen sämtlich durch Reduktion der Salpetersäure.

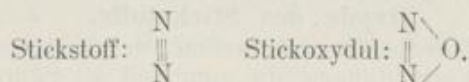
Stickstoffoxydul, N_2O . Erhitzt man in einer Retorte Ammoniumnitrat, so zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser:



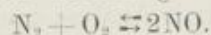
Die Reaktion ist ganz analog dem S. 156 angegebenen Zerfall von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser. In beiden Fällen macht sich die Neigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs bemerkbar, sich bei höherer Temperatur zu vereinigen. Statt Ammoniumnitrat läßt sich auch ein Gemisch von Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid anwenden, doch ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt, da die Zersetzung unter Wärmeabgabe erfolgt und bei Anwendung größerer Mengen explosionsartig verlaufen kann.

Das Stickstoffoxydul oder Stickoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehmem, süßlichem Geruch und Geschmack. Seine Dichte entspricht der Formel N_2O , ein Liter des Gases wiegt 1,977 g, bei -89° kondensiert es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei schnellem Verdunsten zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Das Gas ist nicht brennbar, vielmehr gibt es seinen Sauerstoff leicht an brennbare Substanzen ab. Da der abgespaltene Sauerstoff mit weniger Stickstoff gemischt ist als der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, so erfolgt die Verbrennung mancher Substanzen, z. B. eines Holzspahns, im Stickoxydul beinahe ebenso lebhaft, wie in reinem Sauerstoff. Manche in der Luft brennende Substanzen, z. B. schwach brennender Schwefel, verlöschen im Stickoxydul, offenbar, weil die Temperatur nicht hoch genug ist, um die Verbindung zu zerlegen. Auch der tierische Organismus vermag die Zerlegung nicht herbeizuführen, das Gas kann daher die Atmung nicht unterhalten, wird es aber mit Luft gemischt eingeatmet, so erzeugt es einen rauschartigen Zustand mit angenehmen Empfindungen und schließlich Unempfindlichkeit und leichte Betäubung. Es wurde daher eine Zeitlang unter dem Namen Lachgas oder Lustgas bei kurz andauernden Operationen, namentlich in der Zahnheilkunde benutzt. Da das reine Stickoxydul nicht atembar ist, so diente hierzu eine Mischung von 4 T. Stickoxydul mit 1 T. Sauerstoff. Wasser löst bei 15° etwa $\frac{3}{4}$ seines Volumens an Stickoxydul.

Da die Molekel des Stickstoffs aus zwei Atomen besteht, so müssen wir annehmen, daß sich diese mit drei Valenzen gegenseitig binden. Die Formel des Stickoxyduls ergibt sich dann aus der Annahme, daß jedes Stickstoffatom mit einer Valenz an Sauerstoff gebunden ist:

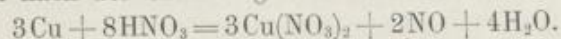


Stickstoffoxyd, NO, ist ebenfalls ein farbloses Gas. Eine direkte Vereinigung von Stickstoff mit Sauerstoff findet unter gewöhnlichen Umständen nicht statt. Das Stickstoffoxyd ist eine endotherme Verbindung, bei seiner Bildung wird also Energie in Form von Wärme gebunden (S. 56), die Vereinigung der beiden Gase kann daher nur unter dauernder Energiezufuhr erfolgen. Die Verbindung entsteht beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, andererseits wird sie aber durch den elektrischen Funken und durch Wärme in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt, es findet also zwischen Bildung und Zerfall ein Gleichgewicht statt, entsprechend der umkehrbaren Gleichung:

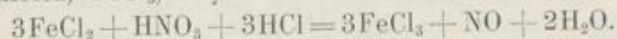


Über die Wichtigkeit dieser Reaktion, auf der die Gewinnung der Salpetersäure aus dem Luftstickstoff beruht, soll bei der Besprechung der Salpetersäure näher eingegangen werden.

Die übliche Darstellung des Stickoxyds beruht auf der Reduktion der Salpetersäure, die auf verschiedenen Wegen bewerkstelligt werden kann. Die einfachste Methode besteht in der Einwirkung der Salpetersäure auf Kupfer. Übergießt man Kupferspäne mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, so erfolgt eine lebhaft entwickelte Entwicklung rotbrauner Dämpfe, läßt man aber die Einwirkung in einem Glaskolben mit Ableitungsrohr stattfinden, so werden die braunen Dämpfe alsbald durch ein farbloses Gas verdrängt, das über Wasser aufgefangen werden kann. Das entstehende Stickoxyd ist nämlich bei Gegenwart von Sauerstoff nicht beständig, sondern verbindet sich sofort mit ihm zu Stickstoffdioxid, einem rotbraunen Gase: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Diese Verbrennung erfolgt ohne Lichterscheinung, wohl aber unter Wärmeentwicklung. Das farblose Stickoxyd kann erst erhalten werden, nachdem der im Entwicklungsgefäß enthaltene Luftsauerstoff verbraucht worden ist. Die Einwirkung des Kupfers auf Salpetersäure vollzieht sich nach der Gleichung:



Ein Teil der Salpetersäure wird also reduziert, was darauf zurückzuführen ist, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall zunächst zur Wasserstoffentwicklung führt, der naszierende Wasserstoff aber sofort unter Reduktion der Salpetersäure zu Wasser oxydiert wird. Die Reduktion der Salpetersäure kann auch durch Eisenchlorür, FeCl_2 , erfolgen, das durch Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure zu Eisenchlorid, FeCl_3 , oxydiert wird:



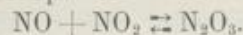
Auf dieser Reaktion beruht die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in den Nitraten (s. dort).

Das Stickoxyd ist etwas schwerer als Luft. Seine Dichte (bezogen auf $\text{O}_2 = 32$) beträgt 30, was der Formel NO entspricht. Ein Liter wiegt bei 0° und unter Atmosphärendruck 1,340 g. Erst bei sehr tiefer Temperatur wird es in eine bei -154° siedende farblose Flüssigkeit verwandelt. Der Sauerstoff ist in ihm fester gebunden als im Stickoxydul, nur die Verbrennung sehr energisch brennender Substanzen, wie Phosphor, vermag es zu unterhalten. Schwefelkohlenstoff, CS_2 , verbrennt im Stickoxydgase mit violetter, an chemisch wirk-

samen Strahlen reicher Flamme. Metallisches Kalium und Natrium entziehen dem Stickoxyd den gesamten Sauerstoff, so daß nur Stickstoff übrig bleibt. Da das Verbrennungsprodukt des Kaliums und Natriums fest ist, so verringert sich das Volumen des Gases hierbei um die Hälfte, da zwei Molekeln NO eine Molekel N_2 liefern. Eine Reaktion, die die Trennung des Stickoxyds von anderen Gasen ermöglicht, findet statt, wenn man es in eine Lösung von Eisenvitriol ($FeSO_4$) leitet. Während es in Wasser nur wenig löslich ist, wird es von Eisenvitriollösung reichlich aufgenommen, indem sich eine dunkelbraune, unbeständige Verbindung von Eisenvitriol mit Stickoxyd bildet, die beim Erhitzen der Lösung das Stickoxyd wieder abgibt.

Da die Formel NO durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt ist, und der Sauerstoff stets zweiwertig auftritt, so ist anzunehmen, daß im Stickoxyd auch der Stickstoff zweiwertig ist. Damit nimmt es eine Ausnahmestellung gegenüber fast allen andern Stickstoffverbindungen ein, deren Zusammensetzung sich unter der Annahme der Dreiwertigkeit und Fünfwertigkeit des Stickstoffs erklären läßt. Die große Leichtigkeit, mit der sich Stickoxyd mit Sauerstoff verbindet, spricht dafür, daß es eine ungesättigte Verbindung darstellt und daß sich die dritte Stickstoffvalenz betätigt, sobald ihr hierzu Gelegenheit geboten wird. Hierbei bleibt es freilich unerklärt, weshalb die Molekeln $O=N-$ nicht zu einer Doppelmolekel $O=N-N=O$ zusammentreten.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , Salpetrigsäureanhydrid. Werden gleiche Raunteile von Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxid miteinander gemischt, so entsteht ein braunes Gas, das sich in der Kälte zu einer blauen Flüssigkeit kondensiert. In flüssigem Zustande besteht die Verbindung zweifellos aus Stickstofftrioxyd: $NO + NO_2 = N_2O_3$, in Dampfform verhält sie sich zwar auch wie eine einheitliche Verbindung, ihre physikalischen Eigenschaften aber, vor allem ihre Dichte, zeigen, daß sie ein äquimolekulares Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxid darstellt. Es liegt also jedenfalls ein Gleichgewicht zwischen den beiden Gasen und ihrem Reaktionsprodukt vor:



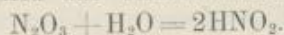
Da sich bei der Bildung des Stickstofftrioxyds zwei Molekeln gasförmiger Verbindungen zu einer vereinigen, so müßte das Volumen nach der Vereinigung halb so groß sein als vorher, da es aber unverändert bleibt, so können sich in dem Gase nur Spuren von N_2O_3 befinden, und erst bei der Verflüssigung, die eintritt, wenn man das Gas durch ein Rohr leitet, das von einer Kältemischung umgeben ist, findet die Bildung des Trioxyds statt.

Die übliche Darstellung des Stickstofftrioxyds beruht auf der Reduktion der Salpetersäure durch Arsenitrioxyd, As_2O_3 , oder durch Stärkemehl. Man erwärmt in einem Kolben Arsenitrioxyd in Stücken mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3, wobei ein braunes Gas entweicht. Indem die Salpetersäure reduziert wird, wird das Arsenitrioxyd in eine höhere Oxydationsstufe, in Arsensäure, übergeführt:



Dieselbe reduzierende Wirkung üben viele organische Verbindungen auf Salpetersäure aus. Leitet man das Gas in kaltes Wasser, so entsteht eine schwachblaue Lösung, die sich sehr leicht unter Entwick-

lung von Stickstoffoxyden zersetzt. Sie enthält freie salpetrige Säure, HNO_2 , als deren Anhydrid das Stickstofftrioxyd anzusehen ist:

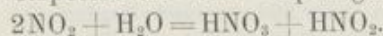


Stickstoffdioxyd, NO_2 , und Stickstofftetroxyd, N_2O_4 . Das Stickstoffoxyd verbindet sich an der Luft sofort mit Sauerstoff zu einem braunen Gase, dem Stickstoffdioxyd, NO_2 (S. 173). Diese Verbindung ist indessen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen in reinem Zustande beständig. Kühlt man das Gas ab, so wird es heller, während die braune Farbe mit zunehmender Erwärmung immer intensiver wird. Leitet man es durch eine Kältemischung, so verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit und erstarrt bei -20° zu farblosen Kristallen. Auch die gelbe Flüssigkeit färbt sich mit zunehmender Temperatur intensiver, bis sie sich bei etwa $+20^\circ$ wieder in braunes Gas verwandelt. Die Dichte des Gases entspricht nur oberhalb 150° der Formel NO_2 , unterhalb dieser Temperatur ist sie größer und nimmt mit fallender Temperatur beständig zu. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß unterhalb 150° Polymerisation der NO_2 -Molekeln zu einer neuen Verbindung, dem Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , stattfindet, während bei zunehmender Temperatur das Tetroxyd wieder in das Dioxyd dissoziiert (S. 33). Bei 64° besteht das Gas ungefähr zu gleichen Teilen aus NO_2 und N_2O_4 . Es vollzieht sich also in dem Gase die umkehrbare Reaktion:

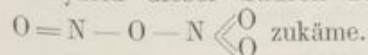


Das Stickstofftetroxyd ist farblos, das Dioxyd dunkelbraun, die Farbe muß also mit zunehmender Temperatur immer intensiver werden. Außer von der Temperatur ist der Dissoziationsgrad auch vom Druck abhängig. Da die Dissoziation mit einer Volumenvermehrung verknüpft ist, so wird sie durch Druck verzögert, durch Verminderung des Drucks begünstigt werden (S. 58). Ebenso wie die Verminderung des Drucks, wirkt auch die Vermischung mit einem andern indifferenten Gase, da dadurch, ebenso wie durch die Druckverminderung, eine Verminderung der Konzentration des ursprünglichen Gases herbeigeführt wird, es hängt der Dissoziationsgrad also nicht von dem absoluten Druck ab, unter dem das Gas steht, sondern von seinem Partialdruck (S. 19).

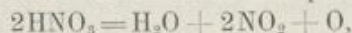
Man bezeichnet das braune Gas, das einen heftigen Reiz auf die Atmungsorgane ausübt und ein energisches Oxydationsmittel ist, auch als Stickstoffperoxyd. Leitet man es in Wasser, so löst es sich unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure:



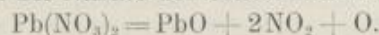
Wir können demnach das Stickstofftetroxyd als ein gemischtes Anhydrid dieser Säuren betrachten, wonach ihm die Konstitution



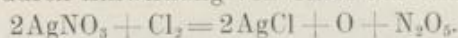
Aus Stickstoffperoxyd bestehen auch die roten Dämpfe, die aus rauchender Salpetersäure entweichen, es entsteht ferner bei der Zersetzung der Salpetersäure durch hohe Temperatur:



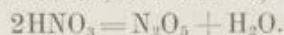
sowie beim Erhitzen der Nitrats der Schwermetalle, z. B. von Bleinitrat:



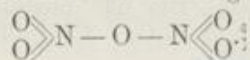
Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , Salpetersäureanhydrid, ist die einzige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Sauerstoffverbindung des Stickstoffs. Es wurde zuerst durch Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat erhalten:



Bequemer gewinnt man es durch Entwässerung der Salpetersäure, als deren Anhydrid es aufzufassen ist. Man mischt Salpetersäure mit Phosphorpenoxyd, P_2O_5 , dem Anhydrid der Phosphorsäure, und destilliert. Das Phosphorpenoxyd besitzt eine größere Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, als das Stickstoffpentoxyd, dieses destilliert über und erstarrt zu Kristallen, die bei $29,5^\circ$ schmelzen:



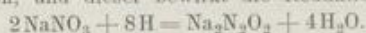
Bei 45° siedet das Stickstoffpentoxyd, zerfällt aber hierbei schon zum Teil in Stickstoffdioxyd und Sauerstoff: $N_2O_5 = 2NO_2 + O$. Dieser Zerfall findet in geringem Maße auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, es kann daher nicht in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung und unter Bildung von Salpetersäure. Das Stickstoffpentoxyd stellt die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs dar, wir betrachten den Stickstoff darin als fünfwertig und geben der Verbindung die Formel:



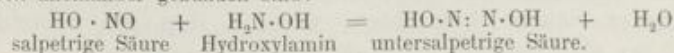
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

Wir kennen drei Verbindungen aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, die den Charakter von Säuren haben: $H_2N_2O_2$, untersalpetrige Säure, HNO_2 , salpetrige Säure und HNO_3 , Salpetersäure.

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam, einer Legierung von Natrium mit Quecksilber, auf eine Lösung von Natriumnitrat. Natriumamalgam zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, und dieser bewirkt die Reduktion:



Durch Silbernitrat wird aus der Lösung ein gelber Niederschlag des Silbersalzes $Ag_2N_2O_2$ gefällt, aus dem die freie Säure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Beim Verdunsten ihrer Lösung bleibt sie in weißen, sehr explosiven, leicht löslichen Kristallen zurück. Auch in Lösung zersetzt sie sich allmählich in Stickoxydul und Wasser: $H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$. Beim Einleiten von Stickoxydul in Wasser entsteht aber keine untersalpetrige Säure, das Stickoxydul ist also nicht als ihr Anhydrid aufzufassen, obgleich es nach seiner Formel und nach dem Zerfall der Säure als solches betrachtet werden könnte. Daß der Verbindung, die nur eine schwache Säure ist, die Formel $H_2N_2O_2$ zukommt, und nicht die einfache Formel HNO , ergibt sich aus der Bestimmung ihres Molekulargewichts nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode (S. 75) und aus ihrer Bildung durch Kondensation von Hydroxylamin und salpetriger Säure, die darauf schließen läßt, daß die beiden Stickstoffatome mit zwei Valenzen aneinander gebunden sind:



Salpetrige Säure, HNO_2 ,

ist nur in verdünnter Lösung und in Salzen bekannt, die Nitrite genannt werden. Sie entstehen durch Abspaltung von Sauerstoff aus den Nitraten beim Erhitzen: $NaNO_3 = NaNO_2 + O$. Die Wärme wirkt also hier als Reduktionsmittel. Besonders leicht vollzieht sich die Reaktion, wenn der austretende Sauerstoff sofort eine Verbindung eingehen kann (S. 125), z. B. beim Erhitzen von Kaliumnitrat mit Blei:

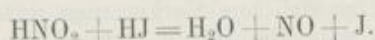


Nach dieser Methode werden in der Technik große Mengen von Natriumnitrit gewonnen. Wird die stark verdünnte Lösung eines Nitrits mit einer stärkeren Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure, versetzt, so enthält die Lösung freie salpetrige Säure:



In konzentrierter Lösung zersetzt sie sich unter Entwicklung roter Dämpfe: $2\text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, das Trioxyd spaltet sich sofort in Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxid (S. 174).

Die salpetrige Säure geht leicht unter Abgabe eines Teils ihres Sauerstoffs in niedere Oxyde des Stickstoffs über und wirkt daher als Oxydationsmittel. Das ist z. B. bei der Einwirkung auf Jodwasserstoffsäure der Fall:



Von dieser Reaktion wird zum Nachweis der salpetrigen Säure in ihren Salzen Gebrauch gemacht. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkaliumstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure, worauf bei Gegenwart eines Nitrits Blaufärbung erfolgt. (Über den Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser s. S. 65). Andererseits geht die salpetrige Säure leicht unter Aufnahme von Sauerstoff in Salpetersäure über: $\text{HNO}_2 + \text{O} = \text{HNO}_3$, sie vermag also auf Verbindungen, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, wie Kaliumpermanganat, reduzierend zu wirken. Die salpetrige Säure ist eine ziemlich schwache Säure, und da sie außerdem leicht in flüchtige Verbindungen zerfällt, so wird sie von den meisten andern Säuren aus ihren Salzen verdrängt. Von den Nitriten ist das Silbersalz, AgNO_2 , durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Nitrite finden sich in geringer Menge, aber in großer Verbreitung im Erdboden, namentlich dort, wo organische Stickstoffverbindungen der Verwesung unterliegen. Sie bilden das Zwischenprodukt bei der Oxydation des aus den Eiweißstoffen zunächst entstehenden Ammoniaks zu Salpetersäure durch die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien (S. 158), ihre Gegenwart ist daher ein Anzeichen dafür, daß die Zersetzung der organischen Substanz noch nicht ihr Ende erreicht hat. Darauf beruht die Bedeutung des Nachweises der salpetrigen Säure im Trinkwasser.

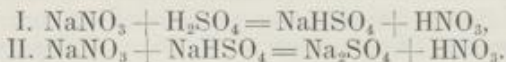
Die Bildung der salpetrigen Säure aus Stickstofftrioxyd und Wasser beweist, daß ihr Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist, man schreibt ihr daher die Konstitution $\text{O}:\text{N}\cdot\text{OH}$ zu.

Salpetersäure, HNO_3 .

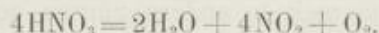
Nächst dem Ammoniak ist die Salpetersäure die wichtigste und in Form ihrer Salze, die Nitrate genannt werden, verbreitetste aller Stickstoffverbindungen. Man nannte sie früher aqua dissolutiva oder aqua fortis, Bezeichnungen, die allmählich durch acidum nitri verdrängt wurden. Ihre Salze, von denen namentlich das des Kaliums, Natriums und Ammoniums sehr häufig, wenn auch selten in größeren Mengen vorkommen, verdanken ihre Entstehung der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, die unter dem Einfluß von Mikroorganismen vor sich geht. Infolge der Löslichkeit der Nitrate sind nur an wenigen Stellen des Erdbodens die Bedingungen für die Ansammlung größerer Mengen vorhanden, so an der regenarmen Westküste Südamerikas,

wo sich im lockeren Erdboden mächtige Lager von Natronsalpeter, NaNO_3 (Chilesalpeter), vorfinden. Aus dem Erdboden gelangen die Nitrate in die Pflanzen, in denen sie zu stickstoffhaltigen organischen Verbindungen verarbeitet werden. In Spuren kommt das Ammoniumsalz der Salpetersäure, NH_4NO_3 , in der Luft vor, wo es seine Bildung der elektrischen Entladung verdankt. Die Salpetersäure ist die sauerstoffreichste der Verbindungen des Stickstoffs und kann sich durch Oxydation aus den andern Oxyden dieses Elements bilden.

Darstellung. Zur technischen Darstellung der Salpetersäure, die für viele wichtige Industriezweige, für die Fabrikation von Spreng- und Farbstoffen, für die Bereitung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren, für die Edelmetallindustrie und für viele andere Zwecke von hervorragender Bedeutung ist, ging man bisher fast ausschließlich von dem durch sein natürliches Vorkommen ausgezeichneten Natronsalpeter aus, indem man ihn durch Schwefelsäure zersetzt und die Salpetersäure abdestilliert. Früher dienten hierzu Glasretorten, heute benutzt man gußeiserne Apparate. Die Umsetzung vollzieht sich in zwei Stufen:

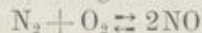


Die erste Reaktion erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, so daß es nur erforderlich ist, die gebildete Salpetersäure abzudestillieren, die zweite hingegen erst bei höherer Temperatur, bei der die Salpetersäure teilweise eine Zersetzung in Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser erleidet:



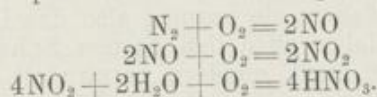
Die überdestillierende Säure ist daher durch reichliche Mengen von Stickstoffdioxid rot gefärbt, sie stellt die rote, rauchende Salpetersäure dar. Zur Gewinnung einer farblosen Salpetersäure wird deshalb Natriumnitrat und Schwefelsäure in dem Verhältnis angewandt, wie es der Gleichung I entspricht. Ganz reine Salpetersäure erhält man auch hierbei nicht, sie enthält noch etwas Wasser und ist gelb gefärbt, denn ein geringer Zerfall unter Bildung brauner Gase findet auch bei gewöhnlicher Destillation statt. Man kann sie aber entfärben, indem man einen Luftstrom hindurchleitet, der die absorbierten Gase mit sich fortreißt. Wird die Destillation unter vermindertem Druck vorgenommen, wovon in der Technik heute Gebrauch gemacht wird, so wird die Zersetzung vermieden und eine nahezu reine Säure gewonnen.

Die Bestrebungen der Technik, durch die Oxydation des Luftstickstoffs eine neue Quelle für die Darstellung der Salpetersäure zu erschließen, um die Landwirtschaft in der Deckung ihres Bedarfs an stickstoffhaltigen Düngemitteln vom Chilesalpeter unabhängig zu machen, sind neuerdings von Erfolg gewesen. Es wurde schon bei Besprechung des Stickoxyds erwähnt, daß unter dem Einfluß elektrischer Entladungen nur eine unvollkommene Vereinigung zwischen Stickstoff und Sauerstoff stattfindet, da das gebildete Stickoxyd sehr leicht wieder zerfällt. Das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion:



verschiebt sich mit steigender Temperatur im Sinne der Gleichung von links nach rechts, mit sinkender Temperatur von rechts nach

links. Das Stickoxyd stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein labiles Gleichgewicht dar, und zerfällt nur darum nicht weitgehend, weil die Geschwindigkeit dieses Zerfalls eine äußerst geringe ist. Bei höherer Temperatur erfolgt der Zerfall schneller, andererseits erfolgt aber auch die Vereinigung zwischen Stickstoff und Sauerstoff bei höherer Temperatur sehr schnell. Die Bedingung zur möglichst reichlichen Gewinnung des Stickoxyds wird also gegeben sein, wenn man die Luft der geeigneten Temperatur aussetzt und dafür sorgt, daß das gebildete Stickoxyd durch möglichst schnelle Abkühlung an der Zersetzung verhindert wird. Die Wirkung der elektrischen Entladung auf das Gasmisch besteht nur in der hierbei auftretenden hohen Temperatur. Indem man nun den elektrischen Funken durch den viel kräftiger wirkenden elektrischen Lichtbogen ersetzt, dessen Temperatur etwa 4000° beträgt, und das gebildete Stickoxyd durch Zufuhr von Luft und Wasser weiter in Salpetersäure verwandelt, gelangte man schließlich zu einer technisch verwertbaren Umwandlung des Luftstickstoffs in Salpetersäure. Hierbei spielen sich die folgenden Reaktionen ab:

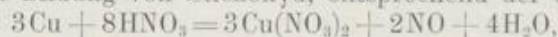


Die Ausbeute an Salpetersäure ist um so größer, auf je höhere Temperatur die Luft erhitzt und um so schneller sie dann abgekühlt wird. Das aussichtsreichste hierzu benutzte Verfahren ist das von BIRKELAND und EYDE, bei dem ein durch einen Wechselstrom erzeugter Lichtbogen durch einen kräftigen Luftstrom fortwährend weggeblasen und das gebildete Stickoxyd so der hohen Temperatur sofort entzogen wird. Die gebildete Salpetersäure wird durch Kalk gesättigt und kommt als Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Kalksalpeter), als Ersatz des Chilesalpeters als Düngemittel in den Handel. Das Verfahren ist nur dort erfolgreich durchführbar, wo die zur Erzeugung der starken elektrischen Ströme erforderliche Energie durch billige Wasserkräfte geliefert werden kann, es ist daher zuerst in Norwegen in großem Maßstabe zur Ausführung gelangt.

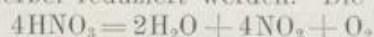
Eigenschaften. Bei der Destillation zeigt die Salpetersäure ein ganz ähnliches Verhalten wie viele andere Säuren (z. B. Salzsäure und Schwefelsäure). Man erhält, gleichviel, ob man von verdünnter oder konzentrierter Säure ausgeht, schließlich einen Rückstand, der bei 120° konstant siedet und eine etwa 68prozentige Säure vom spezifischen Gewicht 1,4 darstellt. Durch Destillation allein ist also die wasserfreie Säure nicht zu erhalten, das gelingt nur, wenn gleichzeitig wasserentziehende Mittel auf die destillierende Säure einwirken. Man mischt sie zu diesem Zweck mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert langsam. Hierbei gewinnt man eine Säure von 99,5% und dem spezifischen Gewicht 1,52. Die ganz reine Verbindung HNO_3 ist nur durch Ausfrieren zu erhalten. Bei sehr tiefer Temperatur scheiden sich aus der konzentrierten Säure schneeweise, bei $-41,3^\circ$ schmelzende Kristalle ab, die sich aber schon beim Schmelzen gelblich färben und geringe Mengen von braunen Gasen abgeben, die reine Verbindung ist also sehr unbeständig. Sie destilliert bei 86°, erleidet aber dabei eine immer weiter gehende Zersetzung, während der Siedepunkt steigt und nach wiederholter Destillation hat sie sich ebenfalls in die bei

120° siedende 68prozentige Säure umgewandelt. Sie bildet zwei verschiedene Verbindungen mit Wasser, sogenannte Hydrate, nämlich $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die bei starker Abkühlung der entsprechend konzentrierten Säure auskristallisieren.

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren, in wässriger Lösung ist sie sehr weitgehend in die Ionen H^+ und NO_3^- dissoziiert. Alle ihre Metallsalze sind in Wasser leicht löslich. Ihre hervorragendste Eigenschaft besteht darin, daß sie neben ihrer starken Säurewirkung infolge ihrer großen Neigung, unter Sauerstoffabgabe in niedere Oxyde des Stickstoffs überzugehen, auch eine stark oxydierende Wirkung ausübt. Hierauf beruht es auch, daß sie auf Metalle nicht unter Wasserstoffentwicklung, sondern unter Entwicklung brauner Dämpfe einwirkt, indem sie den naszierenden Wasserstoff sofort oxydiert. Die Energie, mit der das geschieht, befördert die Bildung der Nitrate und bewirkt, daß sich auch solche Metalle, die den Wasserstoff anderer Säuren nicht verdrängen, in Salpetersäure lösen. Das gilt namentlich für Kupfer, Quecksilber und Silber. Gold und Platin sind auch in Salpetersäure nicht löslich, sie vermag also das Gold vom Silber zu scheiden und führt daher auch den Namen Scheidewasser. Zinn und Antimon löst sie nicht, sondern verwandelt sie in Oxyde. Die Reduktion der Salpetersäure bei der Auflösung von Metallen führt nicht nur zur Bildung von Stickoxyd, entsprechend der Gleichung:



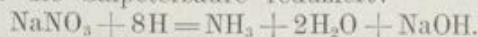
sondern es können je nach der Konzentration der Säure die verschiedensten Reduktionsprodukte entstehen, sogar bis zu Ammoniak kann die Salpetersäure hierbei reduziert werden. Die durch die Gleichung



ausgedrückte Zersetzung erleidet die konzentrierte Säure schon durch die Wirkung des Lichts, weshalb es sich empfiehlt, sie im Dunkeln aufzubewahren.

Auch auf organische Verbindungen wirkt die Salpetersäure energisch ein, auf der Haut erzeugt sie gelbe Flecke und in konzentrierter Form gefährliche Wunden, zuweilen wird sie als Ätzmittel angewandt. Ihre Wirkung wird für viele Zwecke dadurch verstärkt, daß man sie mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure mischt, die das Wasser aufnimmt, so daß die Salpetersäure wie eine höchst konzentrierte Säure wirkt.

Zur Erkennung der Salpetersäure in den Nitraten dienen die folgenden Reaktionen. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub findet die Entwicklung von Ammoniak statt, das an seinem Geruch erkannt wird. Aus Natronlauge und Zinkstaub entwickelt sich Wasserstoff, der die Salpetersäure reduziert:



Mischt man die Lösung eines Nitrats mit konzentrierter Schwefelsäure und schichtet darüber eine konzentrierte Ferrosulfatlösung, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine braune (bei sehr geringen Mengen von Nitrat violette) Zone, die daher rührt, daß das nach der Gleichung

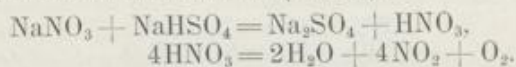


entstehende Stickoxyd mit dem Eisensulfat eine braune Verbindung eingeht (S. 174).

Die Lösung eines Körnchens Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure gibt beim Überschichten mit einer Nitratlösung eine blaue Zone, die auf der Oxydation des Diphenylamins beruht. Diese zum Nachweis von Nitraten im Trinkwasser häufig benutzte Reaktion gestattet zwar noch die geringsten Spuren von Salpetersäure zu erkennen, ist aber nicht eindeutig, da sie auch von andern Oxydationsmitteln (Wasserstoffperoxyd, Chlorsäure, Chromsäure, Übermangansäure, Eisenchlorid usw.) hervorgerufen wird. Das Alkaloid Brucin, ebenso behandelt wie Diphenylamin, veranlaßt bei Gegenwart eines Nitrats die Entstehung einer roten Zone. Alle diese Reaktionen gibt auch die salpetrige Säure, von der sich die Salpetersäure dadurch unterscheidet, daß sie die S. 177 angegebene Erkennungsreaktion der salpetrigen Säure, die Jodausscheidung aus angesäuertem Kaliumjodidlösung, nicht gibt. Kaliumjodidstärkelösung kann indessen auch zur Erkennung von Nitraten dienen. Vermischt man sie mit der angesäuerten Lösung eines Nitrats, so bleibt die Lösung farblos, gibt man aber ein Stückchen Zink hinzu, so findet sofort Blaufärbung statt, da die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert wird, die mit dem Jodwasserstoff unter Jodausscheidung reagiert.

Auch die Nitrats sind bei hoher Temperatur energische Oxydationsmittel. Die der Alkalien zerfallen beim Erhitzen in Nitrite und Sauerstoff: $\text{NaNO}_3 = \text{NaNO}_2 + \text{O}$, die der Schwermetalle zersetzen sich unter Entwicklung brauner Dämpfe, sie zerfallen in Metalloxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$.

Eine noch stärker oxydierende Wirkung als in reinem Zustande übt die Salpetersäure aus, wenn sie die roten Dämpfe des Stickstoffdioxys gelöst enthält. Eine solche Säure, die an der Luft rote Dämpfe ausstößt, ist die rote, rauchende Salpetersäure. Sie entsteht, wenn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter die Temperatur so weit gesteigert wird, daß auch das zuerst entstehende saure Sulfat auf das Nitrat einwirkt (S. 178):



Ihre oxydierende Wirkung ist so groß, daß sie die Verbrennung mancher Substanz zu unterhalten vermag. Glühende Holzkohle, in rauchende Salpetersäure getaucht, erlischt nicht, sondern verbrennt mit lebhafter, weißer Flamme. Beim Vermischen mit Wasser verwandelt sie sich in gewöhnliche verdünnte Salpetersäure, da das Stickstoffdioxyd sich mit Wasser umsetzt (S. 175).

Auch eine Mischung von Salpetersäure mit Salzsäure übt eine noch stärkere Wirkung aus als Salpetersäure allein, aber die Wirkung ist eine andere, indem dieses Säuregemisch chlorierend wirkt. Die beiden Säuren reagieren miteinander nach der Gleichung:



und die energische Wirkung beruht auf dem naszierenden Chlor. Das Chlor vereinigt sich zum Teil mit dem gleichzeitig entstehenden Stickoxyd zu Nitrosylchlorid, NOCl , das sich ebenfalls leicht unter Abgabe des Chlors umsetzt. Die geeignetste Mischung ist die aus 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure, die, da sie Gold aufzulösen vermag, unter dem Namen Königswasser bekannt ist.

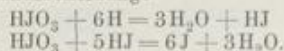
Man betrachtet den Stickstoff in der Salpetersäure als fünfwertig und schreibt ihr die Konstitution zu: $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \text{N} - \text{OH}$.

Im Handel unterscheidet man die rohe Salpetersäure, die gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure der Laboratorien mit einem Gehalt von etwa 65% und dem spezifischen Gewicht 1,4, die reine Salpetersäure des Arzneibuchs (*Acidum nitricum*) mit 25% HNO_3 und die rauchende Salpetersäure.¹

Acidum nitricum crudum, rohe Salpetersäure, ist die durch Destillation aus Natriumnitrat und Schwefelsäure ohne weitere Reinigung gewonnene Säure. Sie ist meistens durch einen geringen Gehalt an Stickoxyden gelb gefärbt. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,380—1,400, entsprechend einem Gehalt von 61—65% HNO_3 . Sie enthält in der Regel geringe Mengen von Chlor und Schwefelsäure, häufig auch Jod oder Jodsäure. Da die rohe Säure infolge ihres Gehalts an Stickoxyden eine ziemlich große Dampfspannung besitzt, so empfiehlt es sich nicht, das Gefäß mehr als zu $\frac{4}{5}$ zu füllen, da namentlich in einem warmen Raume der Stopfen sonst leicht herausgeschleudert werden kann.

Acidum nitricum. Die Salpetersäure des deutschen und des schweizer Arzneibuchs enthält 25% reine Säure, entsprechend dem spezifischen Gewicht 1,153, in Österreich enthält die officinelle Salpetersäure 47,45, in Frankreich 63,6, in England 70% HNO_3 .

Die Prüfung der Salpetersäure wird sich in erster Linie auf solche Verunreinigungen erstrecken, die erfahrungsgemäß in der rohen Säure vorkommen. Man prüft die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure auf Schwefelsäure und Salzsäure und nach dem Neutralisieren durch Ammoniak mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle. Zur Prüfung auf Jod, das aus jodsäurehaltigem Natronsalpeter in die Säure gelangen könnte (S. 99), gibt man zu der mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Säure ein Stückchen Zink, läßt kurze Zeit einwirken und schüttelt mit Chloroform, das sich durch Aufnahme des Jods violett färben würde. Das Zink reduziert die Jodsäure zu Jodwasserstoff und diese reagiert mit der noch vorhandenen Jodsäure unter Jodausscheidung:



Ein Eisengehalt wird an der Bildung von Berlinerblau erkannt, die in der auf das zehnfache Volumen verdünnten Säure auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumferrocyanid sofort eintritt. Eine erst nach einiger Zeit eintretende Blaufärbung rührt von der Zersetzung des Kaliumferrocyanids durch die Salpetersäure her. Der richtige Gehalt an Salpetersäure ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht und durch Titration (s. Maßanalyse).

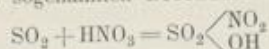
Acidum nitricum fumans, rauchende Salpetersäure (s. oben), soll klar und rotbraun sein, gelbrote Dämpfe ausstoßen und ohne Rückstand flüchtig sein. Sie enthält wenigstens 86% reine Säure, ihr spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1,486 und 1,500. Setzt man ihr wenig Wasser zu, so färbt sie sich unter starker Erwärmung grünlich blau, auf Zusatz von mehr Wasser wird sie farblos. Die rauchende Salpetersäure besitzt eine starke Dampfspannung, bei ihrer Aufbewahrung ist daher zu beachten, daß sie in verschlossenen Gefäßen bei Temperaturerhöhung einen beträchtlichen Druck ausübt. Im kleinen Maßstabe kann man rauchende Salpetersäure gewinnen, indem man konzentrierte reine Salpetersäure mit den, wie S. 174 angegeben, aus Salpetersäure und Stärkemehl entwickelten roten Dämpfen sättigt.

Verbindungen, die sich von den Sauerstoffsäuren des Stickstoffs ableiten.

Bei der Besprechung der Schwefelsäure wurde erwähnt, welche große Bedeutung die leichte Reduktion der Salpetersäure und die Oxydation der niederen

¹ Über das Verhältnis zwischen Gehalt und spezifischem Gewicht der Salpetersäure siehe Tabelle IX am Schlusse des Werks.

Stickstoffoxyde für das Bleikammerverfahren besitzen (S. 133). Es entsteht hierbei als Zwischenprodukt durch Vereinigung von Salpetersäure mit Schwefeldioxyd eine kristallinische Verbindung, die sogenannten Bleikammerkristalle oder Nitrosylschwefelsäure:



Die Verbindung, die bei 73° schmilzt, ist als ein gemischtes Anhydrid aus Schwefelsäure und salpetriger Säure aufzufassen, in die sie durch Wasser zerlegt wird:



Denkt man sich in der salpetrigen Säure, deren Formel wir schreiben können: O:N·OH das Hydroxyl durch Chlor oder Brom ersetzt, so erhalten wir die Formeln ONCl und ONBr. Das einwertige Radikal ON- führt den Namen Nitrosyl, die beiden Verbindungen heißen daher Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid. Nitrosylchlorid ist im Königswasser enthalten (S. 181), es entsteht durch direkte Vereinigung von Stickoxyd mit Chlor als ein gelbes Gas, das sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei -5,6° siedet. Es wird durch Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure zerlegt: ONCl + H₂O = HNO₂ + HCl. Nitrosylchlorid ist als das Chlorid der salpetrigen Säure aufzufassen.

Salpetrige Säure und schweflige Säure können sich direkt miteinander vereinigen zu einer Verbindung, die den Namen Dihydroxylaminsulfosäure trägt und die vielleicht als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß auftritt: HNO₂ + H₂SO₃ = (HO)₂NSO₃H. Beim Vermischen von Sulfiten und Nitriten in wässriger Lösung entstehen Salze der Säuren HO·N(SO₃H)₂, Hydroxylamindisulfosäure, und N(SO₃H)₃, Nitrilosulfosäure. Das Amid der Salpetersäure, H₂N·NO₂, Nitramid, ist durch Spaltung organischer Verbindungen als eine kristallinische, sehr unbeständige Verbindung erhalten worden, die die Eigenschaften einer Säure besitzt.

Phosphor, P.

Atomgewicht 31.

Das zweite Glied der Stickstoffgruppe, der Phosphor, kommt im Gegensatz zum Stickstoff in der Natur nie in freiem Zustande vor, hingegen sind die Salze der Phosphorsäure, die Phosphate genannt werden, sehr verbreitet. Namentlich das Calciumphosphat ist in einer entweder Calciumchlorid oder -fluorid enthaltenden Doppelverbindung, dem Apatit, 3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ oder 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂, sowohl in den ältesten, als auch in den jüngsten Gesteinsschichten zu finden. Andere häufig vorkommende Phosphate sind der Wawellit, der basisches Aluminiumphosphat, 4AlPO₄·2Al(OH)₃·9H₂O, und der Vivianit, der Eisenphosphat, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, darstellt. Bei der Verwitterung werden diese Mineralien unter dem Einfluß von Wasser und Kohlensäure zersetzt, die Phosphorsäure wird in Lösung übergeführt und an andern Orten in Gestalt schwer löslicher Salze niedergeschlagen. Auf diese Art erklärt man die Bildung großer Lager von Calciumphosphat, Ca₃(PO₄)₂, Phosphorit, die an den verschiedensten Orten vorkommen. Die durch Verwitterung phosphorsäurehaltiger Mineralien in den Erdboden gelangenden löslichen Verbindungen der Phosphorsäure sind von größter Bedeutung für das Gedeihen des Pflanzen- und Tierlebens. Die Pflanzen nehmen lösliche Phosphate, deren sie zu ihrem Wachstum bedürfen, aus dem Erdboden auf und bilden aus ihnen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen, die sich im Protoplasma und namentlich in den Zellkernen finden. Ebenso wichtig ist die Phosphorsäure für die Ernährung des tierischen Organismus. Die Tiere entnehmen ihren Bedarf an phosphorsäurehaltigen Verbindungen dem Pflanzenreiche entweder direkt in der vegetabilischen Nahrung oder