DIE NICHTMETALLE.

Sauerstoff oder Oxygen.

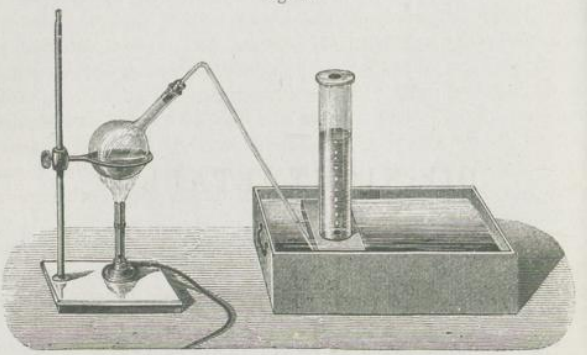
Atomgewicht 16 = O. Dichte = 16.

Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er ist im freien Zustand in der Luft enthalten, gemischt mit anderen Gasen, und macht dem Raume nach ungefähr $1/5$ der Atmosphäre aus; mit anderen Elementen verbunden bildet er die Hälfte der Erdrinde und $8/9$ des Wassers. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von dem englischen Chemiker Priestley entdeckt und unabhängig davon im folgenden Jahre von Scheele in Schweden. Als einfacher Körper wurde derselbe zuerst von Lavoisier in Paris erkannt, welcher die Rolle, die der Sauerstoff beim Verbrennungsprocesse spielt, nachwies und den dabei statthabenden chemischen Vorgang erklärte und dadurch den Grund zur heutigen Chemie legte.

Aus der Luft kann man den Sauerstoff nur auf Umwegen rein abscheiden; um ihn darzustellen benutzt man die Eigenschaft einiger seiner Verbindungen, denselben beim Erhitzen abzugeben. Es wurde schon oben erwähnt, dass das rothe Quecksilberoxid beim Glühen in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt und auf diese Weise wurde er zuerst von Priestley erhalten. Die Verbindung, welche man gewöhnlich zur Sauer-

stoffdarstellung anwendet, ist das Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), welches 39,16 Gewichtsprocente Sauerstoff ausgiebt. Man bringt das gepulverte Salz in ein dünnes Glaskölbchen, in dessen Hals mittelst eines Korks eine Gasleitungsröhre befestigt ist, deren unteres Ende in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht (Fig. 3).

Fig. 3.



Beim Erhitzen mit einer Gaslampe schmilzt das Salz zuerst und entwickelt dann unter Aufschäumen Sauerstoffgas, welches in Blasen durch das Wasser entweicht und in Glasflaschen oder Cylindern, die mit Wasser gefüllt sind und deren Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht, aufgesammelt wird. Mischt man das Kaliumchlorat mit etwas Mangandioxid (Braunstein), so findet die Gasentwickelung schneller und bei niederer Temperatur statt; dieselbe Wirkung bringen Kupferoxid und Eisenoxid hervor; die Oxide erleiden dabei keine Veränderung.

Alle einfachen Stoffe mit Ausnahme von Fluor verbinden sich mit Sauerstoff; diese Verbindungen werden Oxide und der dabei statthabende Vorgang Oxidation genannt; geht die Oxidation eines Körpers rasch vor sich, so tritt gewöhnlich eine Entwickelung von Licht und Wärme ein, es findet Verbrennung statt. Alle brennbaren Körper verbrennen mit erhöhtem Glanze in Sauerstoff, und solche, welche an der Luft, in verdünntem Sauerstoff, nur schwierig verbrennen, wie Eisen, thun es leicht in reinem Sauerstoff. Ein glimmender Holzspan oder eine Wachskerze mit glühendem Dochte entzünden sich augenblick-

lich in diesem Gas; Schwefel brennt darin mit schön blauem Lichte und Phosphor mit einem blendenden Glanze, der dem Sonnenlichte verglichen werden kann. Bringt man in die Flaschen, in welchen diese Versuche angestellt wurden, etwas Wasser und schüttelt, so lösen sich die entstandenen Oxide auf; diese Lösungen besitzen einen sauren Geschmack und haben die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen; zufolge dieser Eigenschaft gab Lavoisier diesem Elemente den Namen Oxygen (von ὀξὺς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge), welcher im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben wurde. Um die Verbrennung von Eisen in Sauerstoff zu zeigen, nimmt man eine dünne Uhrfeder oder ein Bündel dünnen Eisendrahtes, an deren Ende man ein Stückchen Zunder befestigt, dasselbe anzündet und das Eisen in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche hängt; das gebildete Oxid schmilzt durch die Verbrennungswärme und fällt in Tropfen herab.

Zur Sauerstoffdarstellung lassen sich noch viele andere Körper verwenden; wenn grössere Mengen davon gebraucht werden, so erhitzt man das bekannte Mineral Braunstein (Mangandioxid) in einer eisernen Flasche, in deren Mündung ein Flintenlauf gekittet ist, zum Glühen; das reine Mineral liefert 12,2 Proc. dieses Gases. Andere Methoden werden später erwähnt werden bei den betreffenden Verbindungen: Chlorkalk, Schwefelsäure, Bariumdioxid und Kaliumdichromat. Bringt man grüne Pflanzentheile, Blätter, in eine weisse Glasflasche, füllt dieselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so sieht man bald kleine Gasbläschen aufsteigen, welche aus reinem Sauerstoff bestehen. Dieser Sauerstoff stammt von dem Kohlendioxid (Kohlensäure) her, einer Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, welche von den Blättern aufgenommen wird; der Kohlenstoff wird von denselben zurückbehalten und Sauerstoff am Lichte ausgeschieden. Dieser Vorgang geht in der lebenden Pflanze fortwährend vor sich, welche das Kohlendioxid aus der Luft aufnimmt, den Kohlenstoff, der ihr als Nahrung dient, zurückbehält und den Sauerstoff wieder ausgiebt. Das in der Luft enthaltene Kohlendioxid stammt von der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Brennmaterialien und dem Athmungsprocess der Thiere ab. Beim Einathmen tritt die Luft in die Lungen, der Sauerstoff wird zurückbehalten und ins Blut übergeführt; die ausgeathmete Luft enthält Kohlendioxid. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf den thierischen Körper ist ein Verbrennungsprocess, wie sich aus folgendem

Versuche ergiebt. Bringt man in eine Glasflasche, in welcher man ein Stück Holzkohle oder eine kohlenstoffhaltige Substanz wie Holz oder Wachs in Sauerstoff verbrannt hat, klares Kalkwasser und schüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem das Kohlendioxid sich mit Kalk zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung vereinigt; genau dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man durch eine Glasröhre Luft aus den Lungen in Kalkwasser bläst. Der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs des Körpers und durch diese Oxidation wird die thierische Wärme erzeugt, welche höher als die der Umgebung ist. Sobald dieser chemische Vorgang aufhört, tritt der Tod ein, und die Körperwärme sinkt auf die der Luft herab.

Rothes Quecksilberoxid zerfällt beim Erhitzen in seine einfachen Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff; eine solche Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre Elemente nennt man Analyse. Nimmt man dabei ein bestimmtes Gewicht und ermittelt die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile, so hat man eine quantitative Analyse ausgeführt. Der Aufbau einer chemischen Verbindung aus den Elementen wird Synthese genannt. Durch Synthese haben wir gefunden, dass Kupfersulfid aus Kupfer und Schwefel besteht. Durch die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen hat sich ergeben, dass jede Verbindung immer genau dieselbe Zusammensetzung hat, dass sie die einfachen Körper, aus denen sie besteht, immer genau in demselben unveränderlichen Verhältnisse enthält.

Rothes Quecksilberoxid besteht aus:

Sauerstoff . .	16	Gewichtstheilen
Quecksilber .	200	„
	216	

Aus 216 Gewichtstheilen erhält man immer 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 200 Gewichtstheile Quecksilber.

Kaliumchlorat enthält drei einfache Körper in dem folgenden Verhältnisse:

Kalium . . .	39,1	Gewichtstheile
Chlor	35,5	„
Sauerstoff . .	48,0	„
	122,6	

Beim Erhitzen entweicht aller Sauerstoff, 122,6 Gewichtstheile geben 48 Gewichtstheile Sauerstoff, und 74,6 Gewichts-

theile einer Verbindung von Chlor und Kalium, Kaliumchlorid genannt, bleiben in Form eines weissen Salzes zurück. Man kann hiernach also leicht berechnen, wie viel Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat nöthig sind, um eine gewisse Menge von Sauerstoff darzustellen, oder wie viel Sauerstoff von einer bestimmten Menge von Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat erhalten werden kann. Um die Zusammensetzung einer Verbindung auf eine leichte und bequeme Art auszudrücken, ist eine Art von Zeichensprache in die Chemie eingeführt worden; ein jedes Element wird mit einem oder zwei Buchstaben, seinem chemischen Zeichen, bezeichnet; gewöhnlich werden dazu die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder griechischen Namen genommen. So ist das Zeichen für Sauerstoff O, für Chlor Cl, für Kalium K, für Quecksilber Hg (Hydrargyrum). Diese Zeichen stehen aber nicht bloss für die Namen der Elemente, sondern ein jedes bedeutet zugleich eine gewisse Zahl (siehe Tabelle der einfachen Stoffe); diese Zahlen drücken die Gewichtsverhältnisse aus, in welchen sich die Elemente mit einander verbinden, und werden deshalb Verbindungsgewichte genannt. So bedeutet

Cl . . .	35,5	Gewichtstheile	Chlor
K . . .	39,1	„	Kalium
O . . .	16,0	„	Sauerstoff
Hg . . .	200,0	„	Quecksilber.

Vermittelst der chemischen Zeichen wird also nicht bloss die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausgedrückt. HgO bedeutet also, dass das rothe Quecksilberoxid in 216 Gewichtstheilen 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 200 Gewichtstheile Quecksilber enthält.

Kaliumchlorat besteht aus:

Kalium .	39,1	$= K$
Chlor . .	35,5	$= Cl$
Sauerstoff	48,0 $= 3 \times 16$	$= O_3$

Das Zeichen für Kaliumchlorat ist also $KClO_3$ und bedeutet 122,6 Gewichtstheile desselben.

Sauerstoff ist 16 mal schwerer als ein gleiches Volumen Wasserstoff, und nimmt man letzteres Gas, als das leichteste, als Einheit an, so ist die Dichte des Sauerstoffgases 16; die Dichten beider Gase stehen also im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte. Das specifische Gewicht des Sauerstoffs auf Luft als Einheit bezogen ist 1,1056. Ein Liter Sauerstoff wiegt

bei 0° und bei dem Barometerstand von 760 Millimeter 1,4298 Gramme. Weder durch Druck noch durch Kälte konnte das Sauerstoffgas bis jetzt zu einer Flüssigkeit verdichtet werden.

Ozon. Reiner Sauerstoff erleidet eine merkwürdige Veränderung, wenn man elektrische Funken längere Zeit hindurchschlagen lässt; er nimmt einen eigenthümlichen Geruch an und verbindet sich leichter mit anderen Körpern, wirkt also stärker oxidirend. Solchen veränderten Sauerstoff nennt man activen Sauerstoff oder Ozon. Es ist noch nicht gelungen reines Ozon darzustellen; man kann bis jetzt nur einen kleinen Theil einer gegebenen Menge von Sauerstoff in diese Modification umwandeln; und es hat sich dabei gezeigt, dass dabei eine Volumverminderung eintritt. Ozon ist also Sauerstoff in einem verdichteten Zustande; da man die Volumverminderung sowohl als die Menge des gebildeten Ozons bestimmen kann, so ist es auch möglich die Dichte desselben zu finden; dieselbe ist $1\frac{1}{2}$mal so gross als die des Sauerstoffs, d. h. 3 Raumtheile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumtheilen Ozon. Ausser durch elektrische Entladungen bildet sich Ozon häufig in geringer Menge bei langsamen Oxidationsprocessen, z. B. wenn man eine Stange Phosphor in eine mit feuchter Luft gefüllte Flasche hängt. Ausser seinem eigenthümlichen Geruch lässt sich Ozon leicht nachweisen durch seine Einwirkung auf Kaliumjodid (Jodkalium). Diese Verbindung wird von Sauerstoff nicht verändert, Ozon dagegen oxidirt das Kalium und setzt Jod in Freiheit. Die geringste Menge von freiem Jod kann aber leicht aufgefunden werden, da dasselbe die Eigenschaft hat, mit Stärkemehl eine tiefblaue Verbindung einzugehen. Zur Nachweisung von Ozon bedient man sich Streifen von weissem Fliesspapier, welche man in mit Jodkaliumlösung versetzten dünnen Stärkekleister getaucht hat. Bei geringen Ozonmengen färbt sich das Papier schwach röthlich oder bläulich, bei grösseren tiefblau. Man bedient sich dieses Mittels, um Ozon in der Luft nachzuweisen; dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass einige andere Gase ebenfalls Jod aus Kaliumjodid frei machen und deshalb das Papier färben.

Wasserstoff oder Hydrogen.

Atomgewicht 1 = H. Dichte 1.

Farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack, das noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte, von allen bekannten Stoffen der leichteste; es ist 14,47 mal leichter als Luft; sein specifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen ist 0,0692; aus verschiedenen Gründen ist es bequemer, Wasserstoff als das leichteste Gas als Einheit anzunehmen, um die Gewichte gleicher Raumtheile anderer Gase zu vergleichen. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und bei dem Barometerstand von 760 Millimeter 0,08936 Gramme.

Wasserstoff findet sich im freien Zustande in kleiner Menge in vulcanischen Gasen; die Hauptmenge auf unserm Planeten jedoch ist mit Sauerstoff verbunden als Wasser vorhanden (ὕδωρ, Wasser, γεννάω, ich erzeuge); ausserdem bildet der Wasserstoff einen Hauptbestandtheil der Thiere und Pflanzen. Wasserstoff wurde zuerst im 16. Jahrhundert von Paracelsus dargestellt; seine Eigenschaften wurden aber erst 1781 von Cavendish genauer untersucht.

Um Wasserstoff aus Wasser darzustellen benutzt man die Eigenschaft einiger Metalle, welche grosse Neigung haben sich mit Sauerstoff zu verbinden, Wasser zu zersetzen, d. h. den Wasserstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu verdrängen. Die Metalle Kalium und Natrium thun dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so tritt lebhafte Einwirkung ein, Wasserstoff wird frei, und entzündet sich durch die bei Zersetzung auftretende Wärme. Um den Wasserstoff, der sich auf die Weise entwickelt, zu sammeln, wickelt man das Kalium oder besser Natrium, das weniger lebhaft wirkt, in ein Stück dünnes Drahtnetz und bringt es schnell unter einen mit Wasser gefüllten Cylinder, dessen Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht.

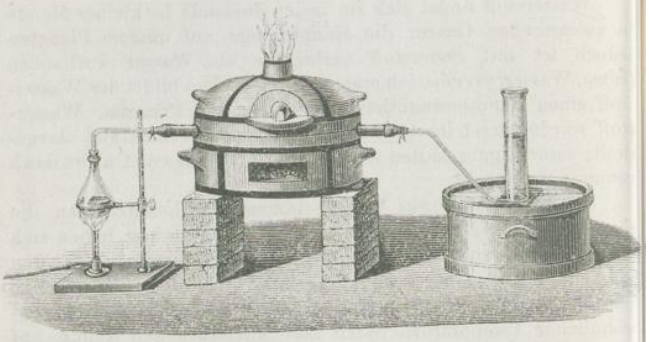
Wasser enthält auf 16 Gewichtstheile Sauerstoff 2 Gewichtstheile Wasserstoff, und seine chemische Formel ist daher H_2O; wirkt Kalium oder Natrium darauf ein, so wird die Hälfte des Wasserstoffs in Freiheit gesetzt und das Metall nimmt dessen Stelle ein; einen solchen Vorgang drückt man durch eine chemische Gleichung aus:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + K = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O + H$$

d. h. Wasser mit Kalium zusammengebracht giebt Kaliumhydroxid und Wasserstoff. Das gebildete Hydroxid löst sich im Wasser auf; man kann dessen Gegenwart leicht nachweisen durch den eigenthümlich ätzenden Geschmack der Lösung, weshalb diese Verbindung den Namen Aetzkali führt, so wie durch die Eigenschaft, von Säuren geröthetes Lackmuspapier wieder zu bläuen.

Andere Metalle wie Zink und Eisen zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur. Den Apparat, welchen man anwendet, um Wasserstoff durch die Einwirkung von rothglühendem Eisen auf Wasser darzustellen, zeigt Fig. 4. Derselbe besteht aus

Fig. 4.

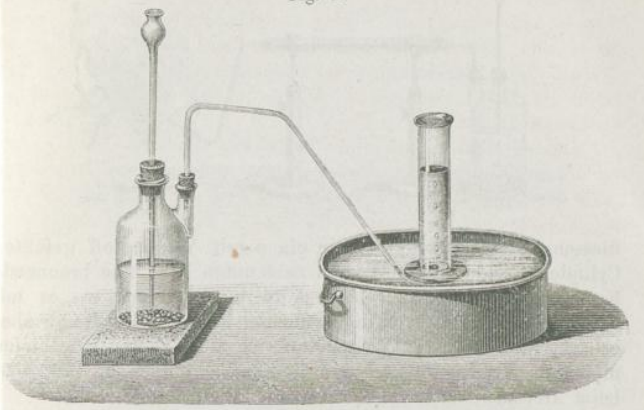


einer eisernen Röhre, z. B. einem Flintenlauf, welche mit Eisendrehspänen gefüllt ist und in einem Ofen zum Glühen erhitzt wird, und durch welche man Wasserdampf streichen lässt. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, ein Oxid bildend, und aller Wasserstoff wird frei.

Eine bequemere Methode, welche man gewöhnlich zur Darstellung von Wasserstoff anwendet, beruht darauf, dass die Metalle, welche Wasser bei höherer Temperatur zersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur aus gewissen Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, Wasserstoff entbinden. Man bringt granulirtes Zink in eine mit einer Gasleitungsröhre versehene Flasche und giesst durch die Trichterröhre (Fig. 5) ein kaltes Gemisch

von 1 Gewichtstheile Schwefelsäure und 8 Gewichtstheilen Wasser ein; der Wasserstoff entwickelt sich unter Aufbrausen

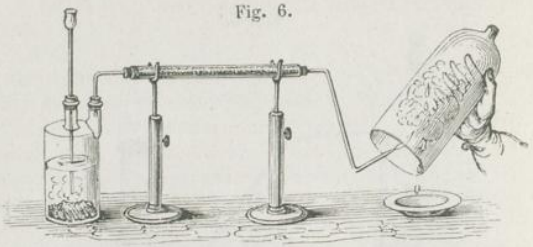
Fig. 5.



und wird auf dieselbe Weise wie Sauerstoff aufgefangen. Hierbei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man erst alle Luft aus dem Apparate durch den Wasserstoff verdrängen lässt, ehe man das Gas auffängt, da das zuerst entweichende Gemenge von Wasserstoff und Luft beim Anzünden explodirt. Von der Reinheit kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Probirröhrchen damit füllt und dasselbe mit der Oeffnung abwärts einer Flamme nähert; so lange das Gas noch mit Luft gemischt ist, findet eine schwache Explosion statt; dasselbe brennt aber ruhig, sobald alle Luft verdrängt ist. Wasserstoff brennt beim Anzünden an der Luft mit einer bläulichen Flamme, welche nicht leuchtet, aber eine sehr hohe Temperatur besitzt, und wird dabei zu Wasser oxidirt. Man kann dies leicht durch einen Versuch beweisen, wenn man trocknen Wasserstoff aus einer Röhre mit feiner Oeffnung austreten lässt, anzündet und über die Flamme ein trocknes Becherglas oder eine Glasglocke hält (Fig. 6). Das Gefäss beschlägt sich bald mit Thau, der sich nach und nach in Tropfen ansammelt und an den Wänden herabtropft. Sammelt man diese Tropfen, so kann man sich leicht überzeugen, dass sie reines Wasser sind. Da Wasserstoff 14,47 mal leichter als Luft ist, so entweicht er aus einem Ge-

fäss, dessen Mündung nach oben gerichtet ist, sehr schnell und man kann das Gas aufwärts von einem Gefässe in ein anderes

Fig. 6.



fliessen lassen. Bringt man in einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder, dessen Mündung man nach unten hält, eine brennende Kerze, so entzündet sich das Gas an der Oeffnung, wo es mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt; die Kerze aber erlischt im Innern, da Wasserstoff sich unter diesen Umständen nicht mit Kohlenstoff verbindet; dieselbe entzündet sich aber beim Herausnehmen wieder an der Wasserstoffflamme.

Verdampft man die Flüssigkeit in der Flasche, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, zur Trockne, so bleibt ein weisses Salz zurück, welches Zinksulfat genannt wird. Schwefelsäure ist eine Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff. In Berührung mit Zink entweicht der Wasserstoff und das Metall tritt an seine Stelle; dieser Austausch wird durch folgende Gleichung deutlich gemacht:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Schwefelsäure besteht aus		Zinksulfat ist	
Schwefel	$32 = S$	S	$= 32$
Sauerstoff	$64 = O_4$	O_4	$= 64$
Wasserstoff	$2 = H_2$	Zn	$= 65{,}2$
	$98 = SO_4H_2$		$161{,}2 = SO_4Zn$

65,2 Gewichtstheile Zink erfordern also 98 Gewichtstheile Schwefelsäure und geben 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 161,2 Gewichtstheile Zinksulfat. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Zink nicht ein, weil Zinksulfat darin nicht löslich ist; man muss deshalb Wasser zusetzen, welches das Salz auflöst, so dass das Zink eine reine metallische Oberfläche behält.

Physikalische Eigenschaften der Gase.

Wir haben oben gesehen, wie man leicht berechnen kann, wie viel Sauerstoff oder Wasserstoff dem Gewicht nach man aus einer gegebenen Menge von Kaliumchlorat oder Zink erhalten kann, oder wie viel von diesen Verbindungen erforderlich ist, um eine gewisse Gewichtsmenge eines jener Gase darzustellen. Gase werden aber selten dem Gewichte, sondern fast immer dem Volum nach bestimmt, und ehe wir daher zu den Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff übergehen, müssen wir erst die Methoden kennen lernen, wie diese Bestimmung geschieht, und haben zu diesem Zwecke erst einige physikalische Eigenschaften der Gase, deren Kenntniss erforderlich ist, näher zu betrachten.

Ausdehnung der Gase durch Wärme.

Alle Körper dehnen sich beim Erwärmen aus; diese Ausdehnung ist bei gleicher Temperaturerhöhung am geringsten bei festen Körpern, grösser bei Flüssigkeiten, aber für verschiedene Substanzen sehr verschieden; gasförmige Körper dagegen dehnen sich nicht nur am stärksten aus, sondern alle dehnen sich ganz gleichmässig aus. Durch sorgfältige Versuche hat man festgestellt, dass bei einem jeden Gas die Zunahme des Volumens bei der Temperaturerhöhung von 1^0 des 100theiligen Thermometers $\frac{1}{273}$ des Rauminhaltes bei 0^0 ist.

Nimmt also ein Gas bei 0^0	273	Raumtheile	ein,
so nimmt es bei 1^0	274	„	„
bei 2^0	275	„	„
bei 3^0	276	„	„
und bei t^0	$273 + t$	„	„

oder ein Raumtheil bei 0^0 wird zu $1^1/_{273}$ oder 1,003665 bei 1^0. Den Bruch $^1/_{273}$ = 0,003665 nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Gase.

Will man also wissen, welchen Raum 1000 CC. Wasserstoff gemessen bei 0^0 einnehmen, wenn die Temperatur auf 20^0 steigt,

so hat man sich zu erinnern, dass 273 Raumtheile bei 0^0 zu $273 + 20 = 293$ Raumtheilen bei 20^0 werden, also 1000 CC. bei 0^0 werden bei $20^0 = \frac{1000 . 293}{273} = 1073{,}2$ . . Wünscht man dagegen zu finden, welches Volum ein Gas bei 0^0 einnimmt, das bei 20^0 1000 CC. einnahm, so hat man sich zu erinnern, dass wenn ein Gas von 20^0 auf 0^0 abgekühlt wird, das Volumen sich im Verhältniss von 293 : 273 verkleinert oder 1000^0 bei 20^0 werden bei $0^0 = \frac{1000 \times 273}{293}$. Hat man das Volum eines Gases bei 20^0 gemessen und will wissen, was es bei 50^0 ist, so hat man dieses Volum mit $\frac{273 + 50}{273 + 20} = \frac{323}{293}$ zu multipliciren.

Verhalten der Gase zum Druck.

Alle Körper vermindern unter Druck ihr Volum; feste und flüssige Körper thun dies nur in geringem Maasse; Gase lassen sich sehr stark zusammendrücken, und wird der Druck aufgehoben, so nehmen sie ihr ursprüngliches Volum wieder an. Alle Gase vermindern ihr Volum unter demselben Drucke ganz gleichmässig, und die Beziehungen zwischen Druck und Volum werden durch ein sehr einfaches Gesetz ausgedrückt, das nach den Entdeckern das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz genannt wird. Es heisst: das Volum der Gase verhält sich umgekehrt wie der Druck, dem sie ausgesetzt sind.

Hat man also 1 Volum eines Gases und vermindert den Druck, dem es ausgesetzt ist, auf die Hälfte, so wird es 2 Volumina einnehmen, ist der Druck nur $1/3$, so wird es sich zu 3 Volumina ausdehnen, wird dagegen der Druck verdoppelt, so wird es nur halb so viel Raum einnehmen, bei 3fachem Druck nur $1/3$ u. s. w.

Der Druck, welchen die Atmosphäre auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen; derselbe ist im Mittel gleich einer Quecksilberschichte von 760 Millimeter Höhe. Der Luftdruck ist aber fortwährenden Schwankungen unterworfen; wird derselbe grösser, so steigt das Quecksilber im Barometer, vermindert er sich, so sinkt die Quecksilbersäule. Alle Gase, welche auf unserm Planeten existiren, sind diesem Drucke unterworfen, und ihre Volumina vergrössern oder ver-

kleinern sich, dem oben erwähnten Gesetze folgend, im Verhältniss wie der Luftdruck sich vermindert oder vermehrt. Es folgt hieraus, dass wenn man berechnen will, welches Volum Wasserstoff eine bestimmte Menge von Zink liefern kann, man nicht nur die Temperatur, bei der das Gas aufgefangen wird, wissen muss, sondern auch den Luftdruck, bei dem es gemessen wird. Um die Volumina verschiedener Gase vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, als Normaltemperatur 0^0 und als Normaldruck den Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter anzunehmen.

Nehmen wir nun an, wir wollten einen Gasometer, welcher 10 Liter hält, mit Sauerstoff füllen bei einer Temperatur von 15^0 und einem Barometerstande von 752 Mm., so können wir leicht berechnen, wie viel Kaliumchlorat dazu erforderlich ist; denn wir wissen, dass 122,6 Gewichtstheile Kaliumchlorat 48 Gewichtstheile Sauerstoff liefern, und dass 1 Liter Sauerstoff bei Normaltemperatur und Druck 1,4298 Gramme wiegt. Was ist also das Gewicht von 10 Liter Sauerstoff, bei 15^0 und unter 752 Mm. Druck?

10 Liter bei 0^0 und 760 Mm. gemessen werden bei 15^0 und 752 Mm. $= \frac{10 . 760 . (273 + 15)}{752 . 273} = 10{,}661$ Liter.

Da nun 10 Liter bei 0^0 und 760 Mm. 14,298 Gramme wiegen, so wiegen 10 Liter bei 15^0 und 752 Mm. $\frac{14{,}298 . 10}{10{,}661}$ $= 13{,}441$ Gramme. Um aber 13,441 Gramme Sauerstoff darzustellen braucht man $\frac{122{,}6 . 13{,}441}{48} = 34{,}254$ Gramme Kaliumchlorat.

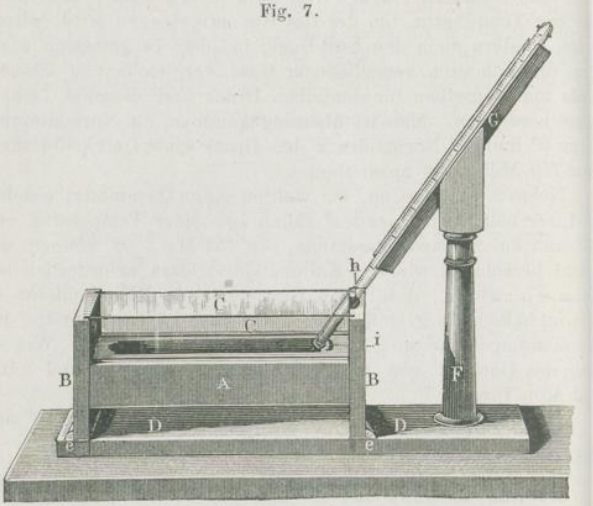
Genau in derselben Weise kann man finden, wie viel Zink und Schwefelsäure erforderlich sind um einen Luftballon, dessen Rauminhalt 150 Cubikmeter beträgt, mit Wasserstoff zu füllen, wenn die Temperatur 11^0 ist und das Barometer auf 763 Mm. steht.

Messen der Gase.

Unter den Apparaten, welche man benutzt, um Gase zu messen und deren Zusammensetzung dem Rauminhalt nach zu ermitteln, ist das Eudiometer der wichtigste. Dasselbe be-

steht aus einer langen Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen und mit einer genauen Millimetereintheilung versehen ist (Fig. 7). Der Rauminhalt, welcher einem jeden Theilstriche

Fig. 7.



entspricht, wird durch Versuche genau ermittelt. Am obern verschlossenen Ende des Rohres sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche dazu dienen, um Gasgemische durch den elektrischen Funken entzünden zu können. Zum Gebrauch wird die Röhre mit Quecksilber gefüllt und in einer mit Quecksilber gefüllten Wanne umgekehrt; dann lässt man das Gas, das analysirt oder gemessen werden soll, vermittelst einer Gasleitungsröhre eintreten. Durch Ablesung an der Scala erfährt man, welches Volum dasselbe einnimmt, und man hat nun den Druck und die Temperatur zu bestimmen, um zu finden, welchen Raum es bei 0^0 und einem Druck von 760 Mm. einnehmen würde. Die Temperatur wird durch ein genaues Thermometer bestimmt, das in der Nähe des Instrumentes aufgehängt ist, und man liest nicht eher ab, bis dasselbe längere Zeit einen constanten Stand eingenommen hat; um den Druck zu bestimmen, unter welchem das Gas sich befindet, ist erforderlich der Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre über dem Quecksilber-

spiegel in der Wanne. Alle Ablesungen geschehen in einiger Entfernung mittelst eines Fernrohres, um den Einfluss der Körperwärme so viel als möglich zu vermeiden. Nimmt z. B. ein Gas im Eudiometer 50 Raumtheile ein und ist die Temperatur 10^0, der Barometerstand 750 Mm. und die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre 430 Mm., so ist der Druck, unter dem das Gas sich befindet, $750 - 430 = 320$ Mm. Quecksilberhöhe und das Volum bei Normaldruck und Normaltemperatur daher

$$\frac{50 . 320 . 273}{760 . (273 + 10)} = 20{,}31 \text{ Raumtheile.}$$

Nicht bloss Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, folgen den oben erwähnten Gesetzen, sondern alle Stoffe, welche sich in Gase oder Dämpfe verwandeln lassen, sind in diesem Zustande diesen Gesetzen unterworfen, so lange Druck und Temperatur nicht zu nahe dem Punkte kommen, wo sie den tropfbarflüssigen Zustand annehmen. Näheres darüber wird bei den betreffenden Körpern erwähnt werden.

Diffusion der Gase.

Bringt man zwei oder mehrere Gase, welche sich nicht chemisch verbinden, zusammen, so mischen sie sich nach kurzer Zeit vollständig mit einander. Leitet man z. B. Kohlendioxid, welches 22 mal schwerer als Wasserstoff ist, auf den Boden eines Gefässes, das mit Wasserstoff gefüllt ist, so wird nach einiger Zeit eine innige Mischung der beiden Gase eingetreten sein und ein bestimmter Raumtheil aus dem obern Theile des Gefässes genau so viel Kohlendioxid enthalten, als ein gleiches Volum am Boden desselben; diese Eigenschaft bezeichnet man mit Diffusion der Gase. Verschiedene Gase diffundiren mit verschiedener Schnelligkeit; so entweichen aus einem Gefässe, welches mit Sauerstoff gefüllt und mit der Oeffnung nach oben gerichtet ist, 94,5 Proc. dieses Gases in derselben Zeit, als aus einem mit Kohlendioxid gefüllten 47 Proc. entweichen.

Zu Untersuchungen über Diffusion benutzt man Glasröhren, deren eines Ende mit einer dünnen Platte verschlossen ist, die aus einem sehr feinporigen Material besteht; am besten eignen sich hierzu Gyps- oder Graphitplatten. Füllt man eine solche Röhre mit Wasserstoff, wobei man auf die Graphitplatte eine genau darauf geschliffene Glasplatte deckt, um das Entweichen

des Gases zu verhindern, bringt dann das offene Ende der Röhre unter Wasser und nimmt dann die Glasplatte weg, so fängt das Wasser in der Röhre an zu steigen, als ob ein luftleerer Raum entstanden wäre, indem der Wasserstoff schneller in die äussere Luft diffundirt, als dieselbe durch die poröse Platte eindringen kann. Untersucht man das in der Röhre befindliche Gas, wenn das Wasser nicht weiter steigt, so findet man, dass es nur aus Luft besteht.

Die Schnelligkeit, mit welcher ein Gas diffundirt, hängt von seinem specifischen Gewichte ab und folgt einem bestimmten Gesetze, welches heisst: die Schnelligkeit der Diffusion verhält sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Gasdichten.

So entweichen durch die Scheidewand 4 Raumtheile Wasserstoff in derselben Zeit als 1 Raumtheil Sauerstoff, indem das letztere Gas 16 mal schwerer als das erstere ist.

Diese Eigenschaft der Gase ist von der grössten Wichtigkeit, da durch dieselbe hauptsächlich die Luft in grossen Städten und Wohngebäuden immer erneuert und rein gehalten wird.

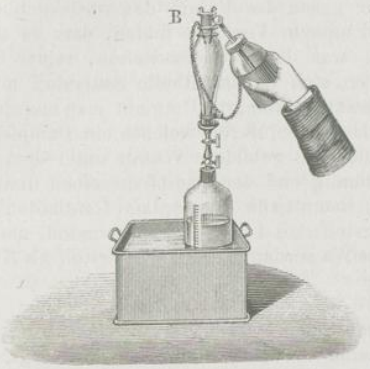
Oxide des Wasserstoffs.

Wasserstoffoxid oder Wasser H_2O. Molekulargewicht 18, Dichte 9.
Wasserstoffdioxid H_2O_2. Molekulargewicht 34.

Wasser oder Wasserstoffoxid, H_2O, bildet sich durch directe Verbindung der beiden Elemente, wenn Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff brennt. Die Zusammensetzung des Wassers wurde 1781 von Cavendish entdeckt; derselbe bewies, dass 2 Volumina Wasserstoff sich mit 1 Volum Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Den Apparat, den er dazu anwandte, zeigt in etwas vervollkommneter Gestalt Fig. 8. In der mit einer Theilung versehenen Glasglocke brachte er 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff zusammen und liess dieses Gemisch durch Oeffnen der Hähne in das obere starkwandige Glasgefäss steigen, welches vorher luftleer gepumpt und dann gewogen worden war. Vermittelst zweier in dieses Gefäss eingeschmolzener Platindrähten liess er einen elektrischen Funken durchschlagen, die Gase verbanden sich unter Explosion, und die Wände des Gefässes beschlugen sich mit Thautropfen. Beim Wiederwägen zeigte sich, dass das Gewicht sich nicht geändert hatte, und

wurden die Hähne unter Wasser geöffnet, so füllte sich das Gefäss ganz damit an, zum Zeichen, dass die Gase sich

Fig. 8.



vollständig verbunden hatten. Hiermit war also bewiesen, dass durch Vereinigung von 1 Raumtheil Sauerstoff mit 2 Raumtheilen Wasserstoff ein dem Gewicht der angewandten Gase gleiches Gewicht Wasser gebildet worden war.

Seit dieser Zeit hat man die Zusammensetzung des Wassers durch bessere Methoden vielfach wieder bestimmt und die Resultate Cavendish's bestätigt. Die schärfste Methode ist eine Abänderung der von Cavendish benutzten und beruht auf Anwendung des Eudiometers. Nachdem dasselbe mit Quecksilber gefüllt ist, leitet man Wasserstoff ein und bestimmt dessen Volum genau mit Befolgung aller oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln. Nehmen wir an, es seien 100 Raumtheile. Man bringt dann Sauerstoff hinzu und bestimmt dessen Volum; es seien 75 Raumtheile. Die Röhre darf bei diesem Versuche höchstens bis zur Hälfte mit dem Gasgemenge gefüllt sein, da bei der Vereinigung der Gase eine starke Wärmeentwickelung stattfindet und die Gase sich bedeutend ausdehnen. Man presst dann das offene Ende des Eudiometers gegen eine Kautschukplatte, welche sich unter dem Quecksilber in der Wanne befindet, und lässt dann vermittelst der Platindrähte einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen; eine schnelle Verbrennung findet statt, und die kalten Röhrenwände beschlagen sich mit Thau von gebildetem Wasser, welches nur etwa $^1/_{2000}$

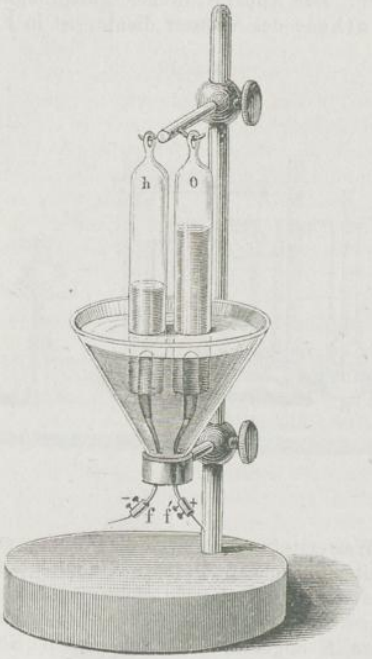
des Raumes einnimmt, welchen die Gase vor der Verbrennung einnahmen. Das Quecksilber im Eudiometer steigt deshalb, sobald die Kautschukplatte von der Oeffnung entfernt wird. Man bestimmt nun genau das Volum des zurückgebliebenen Gases und wird bei unserm Versuche finden, dass es 25 Raumtheile beträgt und, was leicht nachzuweisen, reiner Sauerstoff ist. Folglich haben sich 50 Raumtheile Sauerstoff mit 100 Raumtheilen Wasserstoff vereinigt. Umgiebt man nun das Eudiometer mit einem Glasgefässe, durch welches ein Dampfstrom bläst, so verflüchtigt sich das gebildete Wasser unter dem verminderten Drucke vollständig und der Dampf desselben nimmt 100 Raumtheile ein. 2 Raumtheile Wasserdampf enthalten also 2 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff, und demnach ist die Dichte des Wasserdampfes auf Wasserstoff als Einheit bezogen

$$\frac{16 + 2}{2} = 9.$$

Leitet man einen starken galvanischen Strom durch Wasser, so wird dasselbe in seine Bestandtheile zerlegt, und es lässt sich hierdurch die Zusammensetzung des Wassers auf analytischem Wege klar demonstriren. Man benutzt zu diesem Zwecke ein Glasgefäss (Fig. 9), welches man mit Wasser füllt, zu dem man etwas Schwefelsäure gefügt hat, um es zu einem bessern Leiter der Elektricität zu machen. Der Boden des Gefässes besteht aus einem Kautschukstopfen, durch welchen zwei Platindrähte gehen, die mit zwei kleinen Platinplatten verbunden sind; über ein jedes dieser Platinbleche stülpt man eine mit Wasser gefüllte Probirröhre von gleichem Durchmesser und Rauminhalt und bringt die Platindrähte mit den Polen einer 4zelligen Bunsen'schen Batterie in Verbindung. Gasentwickelung tritt ein, und zwar entwickelt sich an der mit dem Zink verbundenen Platte doppelt so viel Gas, welches aus reinem Wasserstoff besteht, als an der, welche mit der Kohle in Verbindung steht, wo Sauerstoff frei wird. Lässt man die elektrolytische Zersetzung des Wassers in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Gefässe vor sich gehen, so kann man das Gemenge der beiden Gase auffangen. Dasselbe explodirt mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht mit grosser Heftigkeit; um dies auf ungefährliche Weise zu zeigen, bedient man sich am besten der sogenannten Sodawasserflaschen, welche man mit dem Knallgase, wie dieses Gemisch genannt wird, füllt und dasselbe anzündet, wobei ein Knall wie ein starker Pistolenschuss entsteht, weil der gebildete Wasserdampf

durch die starke, bei der Verbrennung erzeugte Hitze plötzlich und gewaltsam ausgedehnt wird.

Fig. 9.

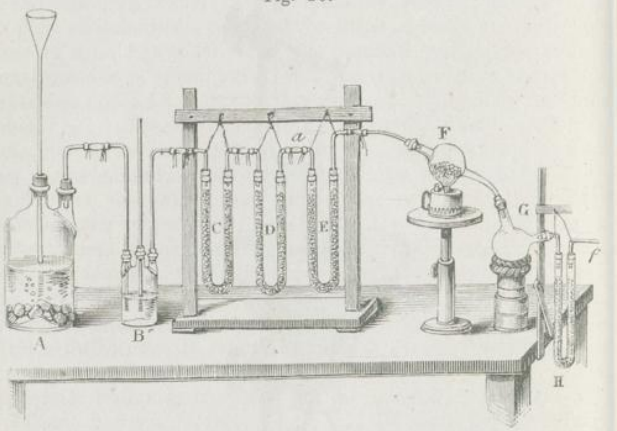


Da Sauerstoff 16 mal schwerer als Wasserstoff ist und beide sich im Raumverhältniss von 1 zu 2 verbinden, so ergiebt sich, dass 16 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoff zu Wasser vereinigen.

Diese Verhältnisse sind aber auch direct durch genaue Gewichtsbestimmungen festgestellt worden; man hat dabei von der Eigenschaft des Kupferoxids Gebrauch gemacht, dass dasselbe beim Glühen für sich keinen Sauerstoff abgiebt, aber in Berührung mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser zu metallischem Kupfer reducirt wird. Nimmt man nun eine bestimmte Gewichtsmenge dieses Oxids, erhitzt dasselbe und leitet

Wasserstoff darüber, sammelt das erzeugte Wasser auf, wägt dasselbe, so wie das zurückbleibende Kupfer, so hat man alle Daten, um die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach zu finden. Der Apparat, welcher ursprünglich zu dieser Gewichtssynthese des Wassers diente, ist in Fig. 10 darge-

Fig. 10.



stellt. Der Wasserstoff wird durch eine Reihe von Uförmigen Röhren geleitet, welche Substanzen enthalten, die jede Spur fremder Gase, so wie alle Feuchtigkeit zurückhalten (*C*, *D*, *E*). Um sicher zu sein, dass das Gas vollkommen trocken ist, ist die Röhre *E* angebracht, welche einen Körper enthält, welcher Wasserdampf begierig absorbirt; diese Röhre wird vor und nach dem Versuche gewogen und, wenn das Gewicht unverändert geblieben, ist man sicher, dass das Gas keine Spur von Feuchtigkeit mehr enthielt. Das vollkommen reine Gas kommt in der Glaskugel *F* mit erhitztem reinem Kupferoxid zusammen und der Wasserdampf, welcher sich bildet, sammelt sich in der Kugel *G* als Wasser an; jede Spur von Feuchtigkeit, welche sich nicht darin verdichten sollte, wird in der Röhre *H*, die mit in Schwefelsäure getränkten Bimsstein gefüllt ist, zurückgehalten.

Jeder einzelne Theil des Apparates wird vor und nach dem Versuche sorgfältig gewogen; der Gewichtsunterschied von *F*

giebt das Gewicht des Sauerstoffs, welcher in dem gebildeten Wasser enthalten ist, dessen Menge man durch die Gewichtszunahme von *G* und *H* erfährt. Eine Reihe von mit grosser Sorgfalt angestellten Versuchen ergab, dass 100 Gewichtstheile Wasser 88,88 Gewichtstheile Sauerstoff und 11,12 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten.

Obgleich bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff eine nur geringe Lichtentwickelung stattfindet, so ist doch die Temperatur der Flamme eine sehr hohe, und noch grössere Hitze wird entwickelt, wenn die Verbrennung in reinem Sauerstoff vor sich geht. In dem sogenannten Knallgasgebläse wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht. Die beiden Gase sind getrennt in zwei grossen Kautschuksäcken enthalten und werden erst an dem Punkte, wo die Verbrennung vor sich geht, in Berührung gebracht; die Temperatur der dadurch erzeugten Flamme ist so hoch, dass die am schwersten schmelzbaren Metalle, wie Platin, darin zum Schmelzen gebracht werden; Eisendraht verbrennt darin unter prächtigem Funkensprühen; ein Stück Kreide wird zur stärksten Weissgluth erhitzt und strahlt ein höchst intensives Licht aus, welches man zu Signalen und zu künstlicher Beleuchtung benutzt (Drummond's Kalklicht).

Das Wasser kommt in der Natur in den drei Aggregatzuständen vor, starr als Eis, flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf. Die Temperatur, bei der Wasser gefriert, ist eine constante und genau dieselbe, bei der Eis wieder schmilzt; dieselbe ist der 0-Punkt des 100theiligen Thermometers. Ueber 0^0 kann Eis nicht existiren, obwohl man unter gewissen Umständen Wasser unter 0^0 abkühlen kann, ohne dass dasselbe gefriert. Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht, findet eine Volumverminderung statt, und wenn Wasser gefriert, eine plötzliche Ausdehnung. 1 Raumtheil Wasser von 0^0 giebt 1,099 Raumtheile Eis von derselben Temperatur. Die fast unwiderstehliche Kraft, welche diese Ausdehnung ausübt, zeigt sich im Winter in dem Zerklüften der Felsen; Wasser dringt in deren Spalten und Zwischenräume ein und erweitert dieselben beim Gefrieren, und durch Wiederholung dieses Vorganges zerfallen grosse Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke. Bomben, welche man mit Wasser füllt und mit einer genau passenden Schraube verschliesst, bersten, wenn man sie einer Temperatur unter 0^0 aussetzt.

Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand

übergeht, findet neben Volumverminderung noch eine andere, merkwürdige Erscheinung statt, nämlich ein Verschwinden von Wärme. Dieselbe wird gebunden oder latent, wie der folgende Versuch klar macht. Mischt man 1 Kilo Wasser von 0° und 1 Kilo Wasser von 79°, so erhält man 2 Kilo Wasser von 39,5° oder der mittlern Temperatur; bringt man dagegen 1 Kilo Eis von 0° zu 1 Kilo Wasser von 79°, so schmilzt das Eis und man erhält 2 Kilo Wasser, deren Temperatur genau 0° ist. Die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, ist für das Gefühl vollständig verschwunden; sie hat dazu gedient, das Eis zu schmelzen, das Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Um Eis von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln, ist also eine bestimmte Menge von Wärme erforderlich; eine Menge, die hinreicht, dasselbe Gewicht Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen, wird latent oder gebunden. Man sagt daher, die latente Wärme des Wassers ist gleich 79 Wärmeeinheiten, und versteht unter 1 Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche nöthig ist, 1 Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erwärmen. Wenn Wasser wieder gefriert, so wird die gebundene Wärme wieder frei; setzt man dasselbe einer Temperatur unter 0° aus, so bleibt doch die Temperatur, so lange noch flüssiges Wasser vorhanden ist, constant auf 0°.

Dieses Verschwinden von Wärme beim Schmelzen und Wiederfreiwerden beim Gefrieren findet bei allen Substanzen statt, die aus dem festen in den flüssigen oder aus dem flüssigen wieder in den festen Zustand übergehen und lässt sich leicht durch den Versuch zeigen. Kühlt man eine warmgesättigte Lösung von Glaubersalz an einem ruhigen Platze sehr langsam ab, so bleibt dieselbe lange flüssig; beim Schütteln wird aber dieselbe plötzlich fest, indem das Salz auskrystallisirt, und erwärmt sich dabei bedeutend, was man schon durch das Gefühl wahrnehmen kann, besser durch ein Thermometer, das in die kalte Lösung taucht, und das im Augenblick des Erstarrens plötzlich steigt. Aehnlich kann man unter gewissen Vorsichtsmaassregeln Wasser unter 0° abkühlen, ohne dass es gefriert, beim Schütteln verwandelt es sich plötzlich durch die ganze Masse in Eis, wobei die Temperatur auf 0° steigt.

Wird Wasser von 0° auf + 4° erwärmt, so findet eine Volumverminderung statt, und dasselbe dehnt sich wieder aus bei Abkühlung auf 4°. Wasser hat also ein Maximum der Dichte bei 0°; d. h. ein bestimmter Raumtheil Wasser wiegt bei 4° mehr als bei irgend einer andern Temperatur. Ueber

4° dagegen ist die durch Wärme erzeugte Ausdehnung eine normale. Diese merkwürdige Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung, so gering auch dieselbe ist (1 Raumtheil Wasser von 4° wird 1,00012 Raumtheil bei 0°), übt einen höchst bedeutenden Einfluss auf den Haushalt der Natur aus; ohne diese anscheinend unwichtige Eigenschaft des Wassers würde Europa ein arctisches Klima haben und so unbewohnbar sein wie die Melville-Insel. Um dies deutlicher zu machen und zu zeigen, was der Zustand der Dinge wäre, wenn Wasser sich normal ausdehnte, kann man den folgenden Versuch anstellen. In einem Cylinder mit Wasser, dessen Temperatur etwas über 4° ist, bringt man zwei Thermometer, eines am Boden und das andere etwas unter der Oberfläche des Wassers an, und stellt dieselben an einen Platz, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte liegt, und beobachtet die beiden Thermometer. Im Anfange zeigt das obere eine höhere Temperatur als das untere, bis sie beide 4° anzeigen, von diesem Augenblicke an bleibt das untere constant auf 4°, das obere aber sinkt allmälig bis zum Gefrierpunkte und eine Eiskruste bildet sich. Ist das angewandte Gefäss nicht zu klein, so wird das untere Thermometer noch auf 4° zeigen, wenn die Oberfläche des Wassers mit einer dicken Schicht von Eis bedeckt ist. Genau dasselbe findet beim Gefrieren der Flüsse und Landseen statt; die Oberfläche derselben wird namentlich durch kalte Winde abgekühlt, und die erkaltete Schicht wird schwerer und sinkt, während wärmeres, leichteres Wasser zur Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse auf 4° gesunken ist. Von jetzt an wird das Wasser an der Oberfläche bei fernerer Abkühlung leichter und behält seinen Platz; die Eisbildung kann also nur an der Oberfläche vor sich gehen, während wenn die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zunähme, die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und vollständig in Eis verwandelt würde. Unsere Flüsse und Seen würden bis auf den Boden gefrieren; die Sommerwärme würde nicht hinreichen, diese Eismassen aufzuthauen, und das Klima Europas würde dem der Polarregion ähnlich. Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt; und hat es sein Maximum der Dichte bei einer andern Temperatur als 4°, so liegt dieselbe beim Meerwasser unter 0°; aber die grosse Wassermasse des Oceans wird nie bis zum Gefrierpunkte abgekühlt; ebenso frieren die grösseren, tiefen Landseen Europas

nie zu, weil die Temperatur der ganzen Wassermasse niemals unter 4° sinkt.

Bei einer Temperatur über 100° kann Wasser unter dem normalen Druck von 760 Mm. nur in Gasgestalt, als Wasserdampf, existiren. Erhitzt man Wasser, so fängt es an zu kochen, sobald die Temperatur auf 100° gestiegen ist. Das Kochen besteht darin, dass sich Blasen von Wassergas oder Dampf am erhitzten Boden des Gefässes entwickeln; man sieht dies deutlich, wenn man Wasser in einem Glaskolben über einer Gaslampe erhitzt. Wenn Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht, so wird eine bedeutende Menge von Wärme latent; die Temperatur des Dampfes ist genau dieselbe als die des kochenden Wassers, indem die zugeführte Wärme nur dazu dient, die Flüssigkeit in Gas zu verwandeln. Die Wärmemenge, welche im Wasserdampf latent enthalten ist, kann annähernd dadurch bestimmt werden, dass man Wasserdampf in ein Gefäss leitet, welches 1 Kilo Wasser von 0° enthält, und sobald das Wasser die Temperatur von 100° erreicht hat, die Gewichtszunahme ermittelt. Das Ganze wird nun 1,187 Kilo wiegen oder 0,187 Kilo Dampf von 100° haben 1 Kilo Wasser von 0° auf 100° erwärmt. 1 Kilo Dampf wird daher 5,36 Kilo eiskaltes Wasser auf 100° erhitzen oder 536 Kilo um 1°. Die latente Wärme des Wasserdampfes ist demnach 536 Wärmeeinheiten.

Wasser und sogar Eis verwandeln sich, der Luft ausgesetzt, bei jeder Temperatur langsam in Wasserdampf; sie verdunsten, und der so gebildete Dampf übt wie ein jedes Gas einen gewissen Druck aus; man bezeichnet denselben mit Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes. Um diese Spannkraft zu messen, bringt man einige Tropfen Wasser über die Quecksilbersäule in einem Barometer; dieselbe wird dadurch zum Sinken gebracht und der Unterschied der Quecksilberhöhen in einem so hergerichteten und dem gewöhnlichen Barometer giebt die Tension bei der betreffenden Temperatur. Je höher die Temperatur, je grösser wird die Tension; bei 100° ist dieselbe gleich 760 Mm.; das Quecksilber in der Röhre ist auf gleichem Niveau mit dem in dem weitern Gefässe des Barometers. Der Siedepunkt des Wassers ist folglich die Temperatur, bei der die Tension des Dampfes gleich dem Luftdrucke ist. Je weiter wir uns vom Meeresspiegel erheben, je kleiner also der Druck der Luft wird, um so tiefer liegt der Siedepunkt. In der Hochebene von Quito, die 2914 M. über dem Meeresspiegel liegt und wo der mittlere Barometerstand 523 Mm. beträgt, kocht das Wasser

bei 90,1°, d. h. die Spannkraft des Wasserdampfes bei 90,1° ist gleich der Höhe einer Quecksilbersäule von 523 Mm.; das Thermometer kann also dazu dienen, Berghöhen zu messen, und man hat ein Instrument construirt, vermittelst dessen man den Siedepunkt des Wassers leicht bestimmen kann, um solche Messungen auszuführen. Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke zeigt sich, wenn man Wasser in einem Glaskolben, dessen Hals mit einem Hahn versehen ist, zum Kochen erhitzt, und wenn der Dampf alle Luft verdrängt hat, den Hahn schliesst und das Gefäss vom Feuer entfernt; das Kochen hört auf, aber fängt wieder stürmisch an, wenn man den Kolben in kaltes Wasser taucht; der Wasserdampf, der das Gefäss erfüllt, wird durch die Abkühlung zu Wasser verdichtet und der Druck dadurch vermindert; die Spannkraft des Dampfes ist aber bei der höhern Temperatur des Wassers grösser als der Druck.

Alle Körper, die ohne Zersetzung kochen, verhalten sich ähnlich; aber da die Tension ihrer Dämpfe eine verschiedene ist, so sind auch die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten sehr verschieden.

Wenn Dampf für sich erhitzt wird, so folgt er dem Gesetz der Ausdehnung wie alle anderen Gase; aber in Gegenwart von Wasser und wenn die Erhitzung in einem verschlossenen Gefässe stattfindet, vergrössert sich die Spannkraft in einem viel stärkern Verhältniss, als die Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die Werthe für die Spannkraft des Dampfes bei verschiedenen mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen.

Tension des Wasserdampfes.

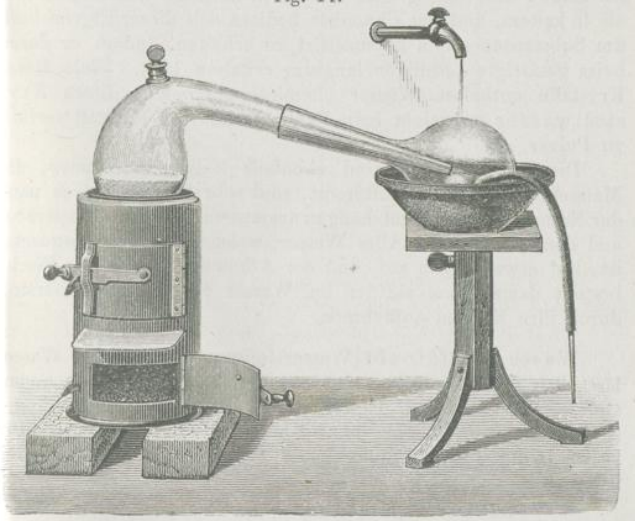
Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension in Atmosphären. 1 Atm. = 760 Mm. Quecksilberhöhe.
— 20°	0,927	100°	1
— 10	2,093	111,7	1,5
0	4,600	120,6	2
+ 5	6,534	127,8	2,5
10	9,165	133,9	3
15	12,699	144,0	4
20	17,391	159,2	6
30	31,548	170,8	8
40	54,906	180,3	10
50	91,982	213,0	20
60	148,791	—	—
70	233,093	—	—
80	354,280	—	—
90	525,450	—	—
100	760,000	—	—

Bei der Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit muss man immer den Barometerstand beobachten, und wenn derselbe von 760 Mm. abweicht, berechnen, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit unter dem Normaldruck sieden würde. Ebenso ist die Höhe des Barometers zu berücksichtigen, wenn man ein Thermometer graduirt; dasselbe geschieht bekanntlich in der Weise, dass man durch Eintauchen in schmelzendes Eis den 0-Punkt der Scala feststellt. Das Instrument wird sodann in kochendes Wasser gebracht; kocht dasselbe unter dem Normaldruck, so zeigt das Quecksilber 100° an; ist aber die Barometerhöhe kleiner oder grösser, so kocht das Wasser bei einer niedern oder höhern Temperatur, und man muss dann eine Correction anbringen, um das Thermometer richtig

zu theilen. Beim Messen von Gasen ist ebenfalls genau Rücksicht darauf zu nehmen, ob dieselben trocken oder feucht sind, und im letzteren Falle die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes vom Drucke, unter dem das Gas sich befindet, abzuziehen.

Wasser und Eis erscheinen in kleineren Mengen farblos; in grösseren Massen jedoch zeigen dieselben eine blaue Farbe, wie die Alpenseen und Gletscher sehr schön zeigen. Die blaue Farbe des Wassers wird häufig verdeckt durch anders gefärbte Körper, welche darin aufgelöst oder aufgeschwemmt enthalten sind. Flusswasser und Quellwasser enthalten immer mehr oder weniger feste Substanzen in Lösung, welche sie aus dem Boden aufnehmen; da diese festen Körper nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen sind, so erhält man reines Wasser durch Destillation, d. h. man verwandelt dasselbe durch Kochen in einer Retorte in Dampf und verdichtet denselben in einer kalt gehaltenen Vorlage. Den Apparat, welchen der Chemiker benutzt, um im Laboratorium

Fig. 11.



Destillationen im Kleinen auszuführen, zeigt Fig. 11. Um feste Körper, welche in Wasser aufgeschwemmt enthalten sind, zu

entfernen, filtrirt man dasselbe durch Fliesspapier, Sand etc. Das reinste Wasser, welches in der Natur vorkommt, ist das Regenwasser; aber auch der Regen, namentlich derjenige, welcher zuerst fällt, enthält Verunreinigungen, welche aus dem Staube u. s. w. in der Luft stammen; sobald derselbe die Oberfläche der Erde berührt, nimmt er je nach der Natur des Bodens mehr oder weniger lösliche Bestandtheile auf. Alles auf unserem Planeten enthaltene süsse Wasser stammt aus dem Meere; das Wasser desselben verdunstet, und der wieder verdichtete Wasserdampf fällt in Form von Regen und Schnee nieder; durch die Flüsse wird es wieder dem Meere zugeführt, und dasselbe speist durch einen grossartigen Destillationsprocess wieder deren Quellen.

Eine sehr bedeutende Anzahl von chemischen Verbindungen sind in Wasser löslich, und als Lösungsmittel wird dasselbe daher vom Chemiker täglich angewendet. Durch Eindampfen dieser Lösungen scheiden sich viele der aufgelösten Körper in Krystallen aus; häufig sind Körper in heissem Wasser löslicher als in kaltem, und der Chemiker bedient sich dieser Eigenschaft, um Substanzen schön krystallisirt zu erhalten, indem er deren heiss gesättigte Lösungen langsam erkalten lässt. Viele dieser Krystalle enthalten Wasser chemisch gebunden; dieses Krystallwasser entweicht beim Erhitzen, und der Krystall zerfällt zu Pulver.

Die meisten Gase sind ebenfalls löslich in Wasser; die Mengen, die dasselbe aufnimmt, sind sehr verschieden je nach der Natur des Gases und hängen ausserdem von der Temperatur und dem Drucke ab. Alles Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, löst etwas davon auf, und der Athmungsprocess der Fische besteht darin, dass sie den im Wasser aufgelösten Sauerstoff durch ihre Kiemen aufnehmen.

Wasserstoffdioxid (Wasserstoffsuperoxid), H_2O_2. Wasser lässt sich noch mit einem zweiten Verbindungsgewichte Sauerstoff zur Verbindung H_2O_2 vereinigen. Leitet man Kohlendioxid (Kohlensäure) in Wasser, in welchem Baryumdioxid suspendirt ist, so bilden sich Baryumcarbonat, welches in Wasser unlöslich ist, und Wasserstoffdioxid:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Baryumdioxid in verdünnte, kalt gehaltene Salzsäure (Wasserstoffchlorid) einträgt,

Kreuzlagen in Kreisblechen geschehen.
Dazu die Wiederholung
H gute Seite der Nähe in Elektricität
zeichnet negativ und Magnesium
Legirung wie Palladium mit H nur negativ
Jod und Schwefel.

$$BaCl_2 = \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Ba \end{matrix}\Big| \begin{matrix} H \\ H \\ O_2 \end{matrix} = H_2O_2,$$

wobei sich Baryumchlorid und Wasserstoffdioxid bilden. Die so erhaltene wässerige Lösung des Wasserstoffdioxid kann man durch vorsichtiges Verdampfen des Wassers (unter der Glocke der Luftpumpe) concentriren, aber nicht vollständig vom Wasser befreien, und erhält so eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche sich schon bei 20° langsam in Sauerstoff und Wasser zersetzt; bei stärkerem Erhitzen entweicht der Sauerstoff unter stürmischem Aufbrausen; die wässerige Lösung ist um so beständiger, je verdünnter sie ist. Da diese Verbindung so leicht Sauerstoff abgiebt, so wirkt sie stark oxidirend, zerstört die Haut und bleicht organische Farbstoffe. Eine sehr merkwürdige Zersetzung findet statt, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammengebracht wird; es bildet sich nämlich Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff. Silberoxid wird von dieser Verbindung zu metallischem Silber reducirt unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Sauerstoff. Die Erklärung für diese eigenthümlichen Reactionen wird später gegeben werden.

Stickstoff oder Nitrogen.

Atomgewicht 14 = N. Dichte = 14.

Farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, welches das specifische Gewicht 0,972 hat und bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Stickstoff ist im freien Zustande in der Luft enthalten, von der er beinahe $^4/_5$ dem Raume nach bildet. In Verbindung findet sich Stickstoff in Thier- und Pflanzenstoffen und in Mineralien, wie Salpeter (Nitrum), woher das Gas den Namen Nitrogen oder Salpetererzeuger erhalten hat. Um reinen Stickstoff darzustellen, entzieht man der Luft den Sauerstoff; z. B. man verbrennt Phosphor unter einer mit Luft gefüllten Glasglocke, welche mit Wasser abgesperrt ist; die Luft erfüllt sich mit weissen Dämpfen von Phosphorpentoxid, welche sich bald in Wasser lösen; das Wasser steigt dabei in der Glocke und nimmt von dem ursprünglich mit Luft gefüllten Raume $^1/_5$ ein, welches aus Sauerstoff bestand. Leitet man Luft über metallisches Kupfer, welches

man in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt hat, so bildet sich Kupferoxid und reiner Stickstoff. Man kann Stickstoff ferner durch Zersetzung einiger seiner Verbindungen erhalten; so zerfällt Ammonium-Nitrit, NH_4NO_2, beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Der freie Stickstoff verbindet sich nur schwierig mit anderen Elementen; derselbe ist nicht brennbar, und eine brennende Kerze erlischt darin; für sich eingeathmet wirkt er erstickend, nicht weil er giftig ist, sondern einfach durch Ausschluss des Sauerstoffs; Lavoisier nannte ihn deshalb Azote (von *α privativum*, und *ζωτικός*, das Leben erhaltend), was im Deutschen mit Stickstoff wiedergegeben wurde. Das träge Verhalten des freien Stickstoffs in chemischer Beziehung findet sich in den meisten seiner Verbindungen nicht wieder; dieselben zeichnen sich im Gegentheil durch sehr hervortretende Eigenschaften aus.

Die Atmosphäre.

Die Atmosphäre, eine Schicht von gasförmigen Körpern, welche unsere Erdkugel umgiebt, bildet das Luftmeer, auf dessen Boden wir leben. Ihr Dasein giebt sich unseren Sinnen hauptsächlich durch das Gefühl kund; durch den Widerstand, welchen sie uns entgegensetzt, wenn wir uns rasch bewegen, oder wenn dieselbe in Bewegung uns als Wind fühlbar wird. Der Druck, welchen dieselbe auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen, und derselbe ist an dem Meeresspiegel im Durchschnitt gleich einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Quecksilber ist 13,596 Gramme, folglich ist der Druck der Luft auf 1 Quadratcentimeter $= 13{,}596 \times 76 = 1033{,}3$ Gramme oder 1,0333 Kilogramme; der menschliche Körper hat demnach von der Atmosphäre einen Druck von vielen Centnern auszuhalten; da derselbe aber gleich stark in jeder Richtung wirkt, so wird derselbe nicht fühlbar; er kann aber wahrgenommen werden, wenn man die Hand auf die Oeffnung der Luftpumpe hält und die Luft darunter wegpumpt. Die Luft ist elastisch und hat Gewicht; hieraus folgt, dass die tieferen Luftschichten dichter sein müssen als die höheren; je höher man sich von der Erdoberfläche entfernt, um so verdünnter wird die Luft, und um so geringer der Druck, und in einer Höhe von 10 Meilen muss dieselbe

so sehr verdünnt sein, dass man hier die Grenze der Atmosphäre annehmen kann. Wäre die Luft von durchaus gleicher Dichte, so würde die Höhe der Atmosphäre gegen 8000 Meter betragen. 1 Liter trockne Luft wiegt bei 0^0 und 760 Mm. Barometerstand 1,2932 Gramme.

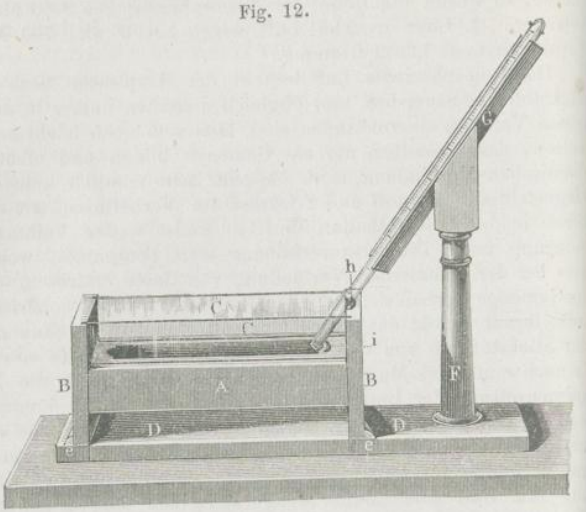
Die atmosphärische Luft besteht der Hauptsache nach aus Stickstoff und Sauerstoff, und obgleich dieselben immer in demselben Verhältnisse vorhanden sind, lässt sich doch leicht nachweisen, dass dieselben nur ein Gemenge bilden und nicht in chemischer Verbindung sind. Mischt man nämlich künstlich dargestellten Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniss, wie dieselben in der Luft enthalten sind, so findet weder Volumveränderung noch Temperaturerhöhung statt (Vorgänge, welche stets bei der chemischen Verbindung von Gasen eintreten), und das Gemenge verhält sich in jeder Beziehung wie atmosphärische Luft; ferner weicht das Gewichtsverhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff ab von dem ihrer Verbindungsgewichte sowohl als auch einfachen Multiplen derselben, und obgleich die Zusammensetzung der Luft fast überall constant ist, so kommen doch nicht selten Fälle vor, wo das Verhältniss abweichend von dem gewöhnlichen ist. Der überzeugendste Beweis indessen ist das Verhalten der Luft gegen Wasser; dasselbe löst in Berührung mit Luft eine kleine Menge derselben auf, namentlich wenn man Luft und Wasser in einer Flasche zusammen schüttelt; die aufgelöste Luft lässt sich durch Kochen des Wassers wieder austreiben; sammelt man dieselbe auf und bestimmt die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, welche darin enthalten sind, so findet man, dass dieselbe auf 1 Raumtheil Sauerstoff 1,87 Raumtheile Stickstoff enthält, während in der atmosphärischen Luft auf 1 Raumtheil Sauerstoff 4 Raumtheile Stickstoff enthalten sind. Wäre dieselbe eine chemische Verbindung, so würde die im Wasser gelöste Luft gleiche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen haben, statt dessen hat das Wasser im Verhältniss mehr Sauerstoff als Stickstoff aufgenommen, indem das erstere Gas löslicher in Wasser ist als das letztere.

Man hat verschiedene Methoden, um die Menge von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft zu bestimmen; die genaueste beruht auf Anwendung des Eudiometers*), mit Hülfe dessen man das Raumverhältniss der zwei Gase ermittelt. Der hierzu

*) Von εὔδιος, gut, μέτρον, Maass, ein Maass für die Güte, d. h. den Sauerstoffgehalt der Luft.

angewandte Apparat hat dieselbe Einrichtung, wie der, welcher zur eudiometrischen Synthese des Wassers benutzt wird (Fig. 12).

Fig. 12.



In das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer bringt man so viel Luft, dass dieselbe ungefähr $1/6$ seines Rauminhaltes einnimmt, und liest an der an dem Instrumente befindlichen Millimeterscala genau die Höhe der Quecksilbersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne ab. Nachdem man den Barometerstand und die Temperatur aufgezeichnet hat, leitet man so viel reinen Wasserstoff in die Röhre, dass derselbe mehr als hinreicht sich mit dem vorhandenen Sauerstoff zu verbinden, und bestimmt ebenfalls genau das Volum desselben sowie Luftdruck und Temperatur. Das Gemisch wird dann vermittelst des elektrischen Funkens entzündet unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaassregeln, welche man bei der Synthese des Wassers angegeben findet. Nach der Explosion bestimmt man wieder das Volum wie zuvor; dasselbe ist jetzt kleiner, weil aller vorhandene Sauerstoff sich mit einem Theil des Wasserstoffs zu Wasser vereinigt hat, und der Unterschied im Volum vor und nach der Explosion ist genau gleich dem der verbundenen Gase. Aus früheren Versuchen wissen wir aber, dass 1 Raumtheil sich mit

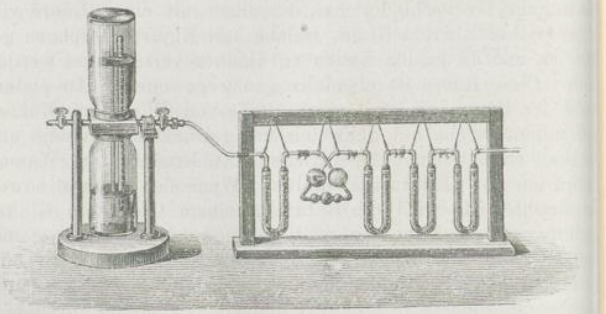
2 Raumtheilen Wasserstoff verbindet; der dritte Theil der Volumverminderung ist daher die Menge des in der angewandten Luft enthaltenen Sauerstoffs. Nehmen wir als Beispiel an, wir hätten 100 Raumtheile Luft genommen, dazu 50 Raumtheile Wasserstoff gefügt, und nach der Verbrennung waren 87 Raumtheile zurückgeblieben, so ergiebt sich eine Volumverminderung von 63 Raumtheilen und der dritte Theil davon, 21, ist die Menge des in 100 Raumtheilen von Luft enthaltenen Sauerstoffs.

Eine grosse Anzahl von Analysen, welche vermittelst dieser Methode mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, hat das Ergebniss geliefert, dass das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff fast unveränderlich ist; die Luft mag unter dem Aequator oder über dem Eismeer aufgesammelt worden sein; dieselbe mag aus dem tiefsten Bergwerke oder von einer Höhe von 20000 Fuss über der Erdoberfläche kommen; dieselbe enthält stets in 100 Theilen 20,9 bis 21 Theile Sauerstoff. Aus dem Raumverhältniss der beiden Gase und ihrem specifischen Gewichte lässt sich leicht auch die Zusammensetzung dem Gewichte nach berechnen; dieselbe ergiebt in 100 Gewichtstheilen Luft 23,16 Gewichtstheile Sauerstoff und 76,84 Gewichtstheile Stickstoff. Man kann aber dasselbe auch durch directe Versuche finden und damit die volumetrische Analyse controliren. Zu diesem Zwecke wird ein grosser mit einem Hahn versehener Glasballon luftleer gemacht und genau gewogen; durch eine Kautschukröhre verbindet man denselben mit einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, und an beiden Enden mit Hähnen verschlossen werden kann. Diese Röhre ist ebenfalls genau gewogen. Das andere Ende der Röhre wird mit einer Reihe von Uförmigen Röhren verbunden, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und Aetzkali enthalten und dazu dienen, Kohlensäure und Wasserdampf aus der Luft zurückzuhalten. Wenn der Apparat soweit hergerichtet ist, wird die Röhre in einem Ofen zum Glühen erhitzt und die Hähne so weit geöffnet, dass ein langsamer Luftstrom in den Apparat eintritt; derselbe geht durch die Reinigungsröhren, kommt dann mit dem glühenden Kupfer in Berührung, welches sich oxidirt und allen Sauerstoff zurückhält, und der Ballon füllt sich allmälig mit reinem Stickstoff. Sobald dieses geschehen ist, dreht man die Hähne ab, und wägt die einzelnen Theile wieder. Die Gewichtszunahme des Ballons giebt die Menge des Stickstoffs, und die der Röhre das Gewicht des Sauerstoffs. Eine grosse Anzahl von Versuchen, welche

auf diese Weise angestellt wurden, ergaben im Mittel in 100 Gewichtstheilen Luft 23 Theile Sauerstoff und 77 Theile Stickstoff.

Ausser diesen zwei Hauptbestandtheilen enthält die Luft noch verschiedene andere Gase, welche, obgleich sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, doch eine grosse Rolle im Haushalte der Natur spielen; es sind dies Kohlendioxid (Kohlensäure), Wasserdampf und Ammoniak. Die wichtige Rolle, welche das Kohlendioxid in dem Leben der Pflanzenwelt spielt, wurde schon unter Sauerstoff erwähnt; dasselbe ist die Quelle, aus der die Pflanze den für ihr Gewebe nöthigen Kohlenstoff bezieht. Die Menge des Kohlendioxid in der Atmosphäre erscheint gering verglichen mit Stickstoff und Sauerstoff; 10000 Raumtheile Landluft enthalten im Mittel 4 und Seeluft 3 Raumtheile Kohlendioxid. Berechnet man aber das Gewicht derselben, das in der Gesammtatmosphäre enthalten ist, so ergiebt sich die sehr beträchtliche Zahl von 3000 Billionen Kilogramme. Um den Kohlendioxidgehalt der Luft zu bestimmen, leitet man eine genau gemessene Luftmenge, ungefähr 20 Liter, durch gewogene Röhren, welche Aetzkali enthalten; das Kohlendioxid wird darin vollständig zurückgehalten, und die Gewichtszunahme derselben giebt die in dem verbrauchten Luftvolum enthaltene Menge von Kohlendioxid; die Einrichtung des hierzu angewandten Apparats ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich (Fig. 13). Zur Linken ist

Fig. 13.



der Aspirator, welcher die Luft durch den Apparat saugt, indem das Wasser aus dem oberen Gefässe in das untere fliesst; beide Gefässe sind von gleichem und genau bestimmtem Rauminhalte. Sowie das untere Gefäss voll ist, dreht man den Apparat

um seine Axe und wiederholt dasselbe so lange, bis eine genügende Luftmenge durch den Apparat gegangen ist; die beiden Röhren, welche vom Aspirator am weitesten entfernt sind, werden nicht gewogen, dieselben enthalten Bimssteinstücke, welche mit Schwefelsäure getränkt sind, und dienen dazu, den Wasserdampf der Luft zurückzuhalten, welcher sonst ebenfalls vom Aetzkali aufgenommen werden würde; die dem Aspirator zunächst befindliche Röhre enthält ebenfalls Schwefelsäure, um den von der trocknen Luft aus der Kalilösung fortgeführten Wasserdampf zu absorbiren. Der Kohlendioxidgehalt der Luft wechselt sehr, je nach Umständen und Localitäten; während derselbe in freier Luft zwischen 2 bis 5 in 10000 schwankt, kann er in geschlossenen Räumlichkeiten namentlich bei Anwesenheit vieler Menschen und Brennen von Gasflammen auf 30 in 10000 steigen, und der Hauptzweck einer guten Ventilation ist, diese Anhäufung von Kohlendioxid zu vermeiden.

Die atmosphärische Luft enthält immer Wasserdampf; die Menge desselben ist eine sehr wechselnde und hängt von der Temperatur sowohl als von der Richtung des Windes ab; bei feuchtem, warmem Südwest-Winde ist die Luft des westlichen Europas besonders in der Nähe der Küsten oft mit Wasserdampf gesättigt, während in den trocknen Steppen von Centralasien beim Ostwinde die Menge desselben auf ein Minimum reducirt ist. Je höher die Temperatur, desto mehr Wasser kann die Luft in Gasgestalt aufnehmen, und wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft sich abkühlt, so wird derselbe als Nebel oder Wolken verdichtet. Wenn daher an Wasserdampf reiche Luft in höhere, kältere Regionen kommt oder einem kalten Luftstrom begegnet, so wird ein Theil des gasförmigen Wassers verdichtet und fällt, wenn die Temperatur über 0^0 ist, als Regen, bei niedriger Temperatur aber als krystallinische Schneeflocken nieder. Der Hagel besteht aus gefrorenen Regentropfen, welche beim Niederfallen eine kalte Luftschicht passirten. Die Regenmenge, welche sich auf diese Art bildet, kann eine sehr beträchtliche sein; 1 Cubikmeter bei 25^0 mit Feuchtigkeit gesättigte Luft enthält 22,5 Gramme Wasser; auf 0^0 abgekühlt werden davon 17,1 Gramme condensirt und fallen als Regen herab. Gewöhnlich beträgt der in der Luft enthaltene Wasserdampf 50 bis 70 Proc. der Menge, welche zur vollständigen Sättigung erforderlich ist. Ist diese Menge grösser, so erscheint die Luft unangenehm feucht und schwül, wenn kleiner, unangenehm trocken. In der Nähe des Rothen Meeres, wenn der

heisse trockne Wüstenwind Samum weht, sinkt der Gehalt manchmal auf $1/15$ der zur Sättigung nöthigen Menge herab.

Die Bildung von Thau beruht darauf, dass die Erde nach Sonnenuntergang sich durch Strahlung abkühlt, wodurch die unteren Luftschichten so weit erkaltet werden, dass ein Theil des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes in Tropfen verdichtet wird.

Um die Menge des Wasserdampfes zu bestimmen, bedient man sich eigener Instrumente, welche Hygrometer genannt werden; man kann diese Bestimmung auch mit dem Apparate ausführen, der zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes dient; man hat nur die zwei ersten Röhren, welche dazu dienen, die Feuchtigkeit abzuhalten, vor und nach dem Versuche zu wägen.

Ammoniak, eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, ist nur in sehr geringer Menge in der Luft enthalten (ungefähr 1 Thl. in 1,000,000 Theilen Luft); aber trotzdem spielt dieser Bestandtheil eine wichtige Rolle in der Ernährung der Pflanzen, indem derselbe ihnen den vorzüglich zur Bildung von Frucht und Samen nöthigen Stickstoff liefert, da der Stickstoff im freien Zustande nicht von denselben als Nahrungsmittel aufgenommen wird. Ausser diesen genannten kommen in der Luft noch andere Bestandtheile vor, welche mehr oder weniger zufällige Beimischungen sind. Unter diesen sind flüchtige organische Zersetzungsstoffe insofern wichtig, als dieselben höchst wahrscheinlich auf den Gesundheitszustand der Orte, wo sie auftreten, Einfluss haben. Der unangenehme Geruch, den man bemerkt, wenn man aus frischer Luft in Räumlichkeiten kommt, wo viele Menschen versammelt sind, rührt von solchen Materien her, und ohne Zweifel sind es solche Stoffe, welche sumpfige Gegenden so ungesund machen. Unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand sind bis jetzt noch sehr unvollkommen. Landluft enthält häufig kleine Mengen von Ozon; nicht aber die Luft grösserer Städte, da dasselbe so leicht durch Oxidirung organischer Stoffe wieder zerstört wird; über die Bildung desselben wissen wir bis jetzt nichts Bestimmtes; möglicher Weise wird es durch Entladungen der atmosphärischen Elektricität erzeugt.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Man kennt fünf verschiedene Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, nämlich:

	Stickstoff	Sauerstoff
1. Stickstoffmonoxid	28 Gewth.	16 Gewth.
2. Stickstoffdioxid	28 „	32 „
3. Stickstofftrioxid	28 „	48 „
4. Stickstofftetroxid	28 „	64 „
5. Stickstoffpentoxid	28 „	80 „

Wie man sieht, verhalten sich die mit ein und derselben Menge (28 Gewth.) Stickstoff verbundenen Mengen Sauerstoff wie 1. 2. 3. 4. 5. Wir haben hier ein schlagendes Beispiel des zweiten Gesetzes der chemischen Verbindungen vor uns: dass Gesetz der multiplen Proportionen. Das erste Gesetz lehrte uns, dass eine jede chemische Verbindung die Elemente, aus denen sie besteht, stets in demselben Gewichtsverhältnisse enthält. Häufig vereinigen sich aber zwei Elemente in mehreren Gewichtsverhältnissen und bilden dann mehrere, unter sich verschiedene Verbindungen; für eine jede ist aber das Gesetz der festen Verhältnisse gültig. Das Gesetz der multiplen Proportionen sagt nun, dass in diesem Falle die mit derselben Menge des einen Stoffes verbundenen Mengen des andern Stoffes unter sich in einfachem Verhältnisse stehen. Die Elemente vereinigen sich in den Verhältnissen ihrer Verbindungsgewichte, oder einfacher Multiplen derselben; als Einheit für diese Verhältnisszahlen hat man das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als das kleinste angenommen.

Auf diese Gesetze hat Dalton, der Entdecker des Gesetzes der multiplen Proportionen, die chemische Atomtheorie gegründet. Er fragte sich, warum verbinden sich die Elemente nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben und nicht in jedem beliebigen Verhältnisse, und suchte diese Frage vermittelst der nachfolgenden Hypothese zu erklären, welche jetzt allgemein in der Wissenschaft angenommen und durch spätere Forschungen weiter entwickelt und ausgebildet worden ist*). Schon die alten griechischen Philo-

*) Man darf hierbei nicht vergessen, dass die Atomtheorie nur eine Hypothese ist, welche möglicher Weise mit der Zeit einer vollkommneren

sophen nahmen an, dass die Materie nicht bis ins Unendliche theilbar sei, sondern aus sehr kleinen Theilchen bestehe, welche keiner weiteren Theilung fähig sind, und welche sie Atome nannten (von *α*, *privativum*, und *τέμνω*, ich schneide); nach Dalton sind die Elemente aus solchen Atomen aufgebaut; die Atome desselben Elementes sind gleich gross und gleich schwer, aber die verschiedener Elemente besitzen ein verschiedenes Gewicht, und das Verhältniss zwischen den Gewichten verschiedener Atome wird durch die Verbindungsgewichte der Elemente ausgedrückt. So ist das Gewicht eines Atoms Sauerstoff 16 mal so gross und das eines Atoms Stickstoff 14 mal so gross, als das eines Atoms Wasserstoff. Das Zeichen H bedeutet daher auch 1 Atom Wasserstoff, O 1 Atom Sauerstoff, und das Atomgewicht des Sauerstoffs ist 16, und das des Stickstoffs 14. Durch Nebeneinanderlagerung der Atome einfacher Stoffe entstehen chemische Verbindungen; es kann sich 1 Atom eines Elementes mit 1, 2, 3 u. s. w. eines andern verbinden oder 2 Atome können mit 1, 2, 3 u. s. w. eines andern zusammentreten; da aber das relative Gewicht der Atome durch das Verbindungs- oder Atomgewicht ausgedrückt wird, so können die chemischen Verbindungen nur in Vielfachen desselben erfolgen. So besteht Stickstoffmonoxid aus 1 Atom Sauerstoff verbunden mit 2 Atomen Stickstoff; lagert sich daran ein zweites Atom Sauerstoff, so bildet sich Stickstoffdioxid, und so durch weiteres Zutreten von je einem Atom Sauerstoff werden die Verbindungen Stickstofftrioxid, Stickstofftetroxid und Stickstoffpentoxid erhalten. Das kleinste Theilchen einer chemischen Verbindung besteht also aus einer Gruppe von mehreren Atomen, man nennt dasselbe Molecül und nimmt an, dass dasselbe nicht mechanisch theilbar ist, sondern nur durch chemische Vorgänge in einfache Atome zerlegt werden kann. So besteht das Molecül des Wassers aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, und die Summe der Atomgewichte dieser Elemente 2 + 16 = 18 giebt das Moleculargewicht des Wassers.

Sehr einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn die einfachen Körper sich im gasförmigen Zustande vereinigen, da

---

Platz machen muss, wenn weitere Fortschritte der Wissenschaft neue Thatsachen zu Tage gefördert, welche sich derselben nicht anschliessen; dagegen sind aber die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen unumstössliche Naturgesetze, welche den Grundstein der Wissenschaft bilden.

die Dichte der Elemente identisch mit dem Atomgewichte ist oder, was dasselbe sagt, die Atome im gasförmigen Zustande gleichen Raum erfüllen*). So ist die Dichte des Sauerstoffs gleich dem Atomgewichte 16; die Dichte und das Atomgewicht des Stickstoffs sind beide 14; die Dichte des Chlors ist 35,5; die des Schwefeldampfes 32.

Die Dichte einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist halb so gross als das Moleculargewicht derselben, oder die Molecüle nehmen im gasförmigen Zustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff ein**).

Das Moleculargewicht des Wassers $H_2O = 18$, die Dichte des Wasserdampfes $= \frac{18}{2} = 9$.

Das Moleculargewicht der Salzsäure $HCl = 36{,}5$, die Dichte des Salzsäuregases $= \frac{36{,}5}{2} = 18{,}25$.

Das Moleculargewicht des Ammoniaks $NH_3 = 17$, die Dichte des Ammoniakgases $= \frac{17}{2} = 8{,}5$.

Das Zeichen für Wasser, H_2O, drückt also nicht bloss aus, dass es eine Verbindung von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff ist, sondern auch dass 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff verbunden sind und 2 Raumtheile Wasserdampf gebildet haben.

Das Zeichen NH_3 zeigt, dass 2 Raumtheile Ammoniak 3 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Stickstoff enthalten, während HCl bedeutet, dass 1 Volum Chlor sich mit 1 Volum Wasserstoff zu 2 Raumtheilen Salzsäuregas vereinigt.

Wir haben oben gesehen, dass 28 Gewichtstheile Stickstoff sich mit 32 Theilen Sauerstoff zu Stickdioxid verbinden; die Dichte dieser Verbindung wurde aber zu 15 gefunden, folglich ist das Moleculargewicht derselben 30, und dieselbe besteht aus 14 Gewichtstheilen Stickstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff oder 1 Volum von beiden Elementen und hat daher die Formel NO.

---

*) Eine Ausnahme davon bilden Phosphor und Arsenik, deren Dampfdichte das Doppelte des Atomgewichtes ist, und einige flüchtige Metalle, wie Quecksilber und Zink, deren Atome im Gaszustande den zweifachen Raum des Wasserstoffatoms einnehmen und deren Dichte der Hälfte des Atomgewichts gleichkommt.

**) Auch hier giebt es einige Ausnahmen, welche bei den betreffenden Verbindungen erwähnt und erklärt werden sollen.

Von diesen Thatsachen ausgehend, kann man leicht das absolute Gewicht eines bestimmten Volums, z. B. 1 Liter, irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Gases berechnen, wenn man sich erinnert, dass 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 0,008936 Gramme wiegt; man hat nur dieses Gewicht mit der Dichte des entsprechenden Gases zu multipliciren. Es wiegt demnach unter denselben Umständen:

1 Liter Sauerstoff	16	× 0,08936	= 1,430	Gramme
1 Liter Stickstoff	14	× 0,08936	= 1,251	„
1 Liter Schwefeldampf	32	× 0,08936	= 2,860	„
1 Liter Wasserdampf	9	× 0,08936	= 0,804	„
1 Liter Ammoniak	8,5	× 0,08936	= 0,759	„

Stickstoff wird von Sauerstoff weder bei gewöhnlicher noch bei erhöheter Temperatur oxidirt; lässt man aber kräftige elektrische Funken längere Zeit durch trockne Luft schlagen, so vereinigen sich die zwei Gase und rothe Dämpfe von Stickstofftetroxid treten auf; ist zugleich Wasser vorhanden, so nimmt dasselbe einen sauren Geschmack an, welcher von Salpetersäure herrührt; dieselbe Verbindung bildet sich auch bei Gewittern und ist oft im Regenwasser in geringer Menge enthalten. Da die Salpetersäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bildet, so wollen wir dieselbe zuerst betrachten.

Salpetersäure oder Hydronitrat, HNO_3.

Moleculargewicht 63.

Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe sich in Gegenwart der sogenannten Alkalien wie Kali, Natron oder Kalk langsam oxidiren, so bilden sich Verbindungen, welche man salpetersaure Salze oder Nitrate nennt, und welche sich von der Salpetersäure dadurch unterscheiden, dass sie an Stelle des Wasserstoffs derselben ein Metall enthalten. Solche Nitrate finden sich im Quellwasser der oberen Bodenschichten in grösseren Städten, namentlich wenn die Quellen sich in der Nähe von Viehställen oder Senkgruben befinden, und da deren Gegenwart auf in Zersetzung begriffene organische Stoffe hindeutet, so ist solches Wasser nicht als Trinkwasser geeignet, und namentlich ist dessen Gebrauch als Nahrungsmittel bei herrschenden Epidemien, wie Cholera, höchst gefährlich. Hierher gehört auch der soge-

nannte Mauersalpeter, der sich an kalkhaltigen Mauern von Viehställen häufig findet und hauptsächlich aus Calciumnitrat besteht. Kaliumnitrat oder Kalisalpeter, KNO_3, findet sich in warmen Ländern, namentlich Ostindien, in grosser Menge als Mineral und verdankt seine Entstehung der Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen in kalihaltigem Boden. Natriumnitrat, $NaNO_3$, gewöhnlich Chilisalpeter genannt, kommt in ungeheuren Lagern im südlichen Peru vor. Diese Nitrate benutzt man, um Salpetersäure darzustellen, indem man dieselben mit Schwefelsäure, H_2SO_4, erhitzt. Hierbei tritt doppelte Zersetzung ein, das Kalium vertauscht seinen Platz mit der Hälfte des in der Schwefelsäure enthaltenen Wasserstoffs, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$KNO_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = HNO_3 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO_4,$$

und welche bedeutet, dass Kaliumnitrat mit Schwefelsäure zusammengebracht Salpetersäure und Kaliumhydrosulfat geben. Eine andere Weise, solche Zersetzungen mittelst chemischer Formeln auszudrücken, besteht darin, dass man die Verbindungen, welche man zusammenbringt, untereinander schreibt, und dann durch eine Senkrechte den stattfindenden Austausch andeutet:

$$\begin{matrix}SO_4H|H\\K|NO_3\end{matrix}$$

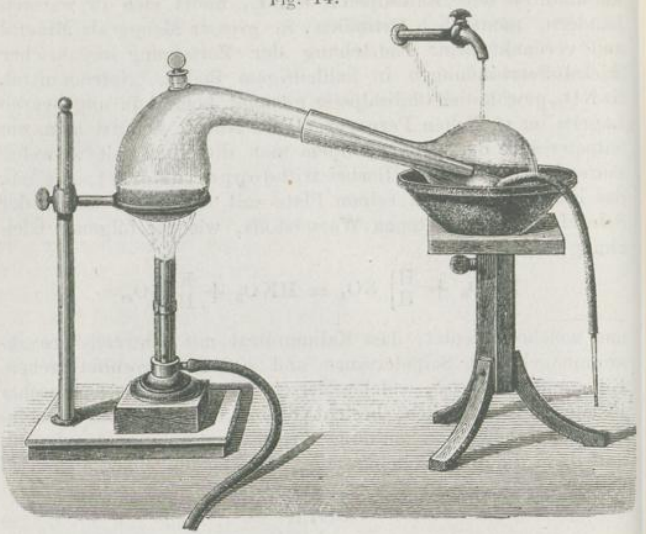
In den Laboratorien stellt man die Salpetersäure dar, indem man gleiche Gewichtstheile von Salpeter und Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte mischt und dieselbe mit einer Gas- oder Weingeistflamme allmälig erhitzt. Die Salpetersäure verflüchtigt sich und wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, während das nichtflüchtige Kaliumhydrosulfat (saures schwefelsaures Kali) in der Retorte zurückbleibt (Fig. 14 a. f. S.).

Fabrikmässig erhält man diese Verbindung durch Erhitzung der Substanzen in grossen gusseisernen Cylindern; man nimmt dabei den wohlfeileren Chilisalpeter und nur die Hälfte der durch obige Gleichung gegebenen Menge von Schwefelsäure, indem man die Cylinder stärker als Glasgefässe erhitzen kann und das Natriumhydrosulfat bei höherer Temperatur nochmals Wasserstoff austauscht, wobei allerdings ein Theil Salpetersäure zersetzt wird:

$$\begin{matrix}SO_4Na|H\\Na|NO_3\end{matrix}$$

Die überdestillirende Säure wird in Gefässen aus Steingut aufgefangen.

Fig. 14.



Reine Salpetersäure ist eine farblose rauchende Flüssigkeit, welche bei 18° das specifische Gewicht 1,51 hat. Gewöhnlich ist dieselbe gelb gefärbt, indem sie dem Lichte ausgesetzt sich langsam zersetzt, unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Wasser und Oxiden des Stickstoffs, welche die Säure gelb färben. Schneller geschieht dies beim Kochen und hierauf beruht es, dass die reine Säure keinen constanten Siedepunkt besitzt. Das Kochen fängt bei 86° an, aber der Siedepunkt steigt fortwährend, indem sich eine wasserhaltige Säure bildet, die bei höherer Temperatur kocht. Verdünnt man die concentrirte Säure mit wenig Wasser und destillirt, so geht zuerst eine stärkere Säure über; der Siedepunkt, welcher anfangs unter 100° liegt, steigt allmälig bis er bei 120,5° constant wird; unterwirft man dagegen eine sehr verdünnte Säure der Destillation, so geht zuerst eine schwächere Säure über, bis der Siedepunkt ebenfalls auf 120,5° stehen bleibt. Bei dieser Temperatur siedet unter dem Normaldrucke eine Säure, welche 68 Proc. HNO_3 enthält und das specifische Gewicht 1,414 hat,

ohne Veränderung; bei schwachem Drucke dagegen eine schwächere und bei verstärktem Drucke eine stärkere Säure. Salpetersäure enthält 76,1 Proc. Sauerstoff; ein Theil davon wird leicht an oxidirbare Körper abgegeben, und dieselbe ist daher ein kräftiges Oxidationsmittel. Bringt man sie mit Kupfer oder Zinn zusammen, so bilden sich unter Aufbrausen rothe Dämpfe, indem die Metalle sich mit einem Theile des Sauerstoffs verbinden und gasförmige Oxide des Stickstoffs entweichen. Die blaue Farbe der Indigolösung verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure; der Farbstoff wird durch Oxidation zerstört. Man benutzt diese Reaction sowie das Auftreten von rothen Dämpfen bei Zusatz von Kupferspänen, um die Gegenwart dieser Säure nachzuweisen. Das feinste Reagens für Salpetersäure ist der Eisenvitriol (Eisensulfat); um geringe Spuren aufzufinden mischt man die zu prüfende Flüssigkeit mit dem gleichen Raumtheile concentrirter Schwefelsäure, lässt die Mischung erkalten und giesst eine Eisenvitriollösung mit der Vorsicht darauf, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen; bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring, welcher je nach der Menge der vorhandenen Säure mehr oder weniger intensiv gefärbt ist.

In der Salpetersäure haben wir das erste Beispiel aus der Reihe der wichtigen Verbindungen, welche unter dem Namen Säuren bekannt sind. Die meisten Säuren sind in Wasser löslich; dieselben haben einen sauren Geschmack und die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen. Alle Säuren enthalten Wasserstoff; derselbe ist entweder mit einem Elemente oder einer Gruppe von Elementen verbunden, und in letzterm Falle enthält diese Gruppe fast immer Sauerstoff und bildet eine Oxysäure. Alle Oxysäuren lassen sich auffassen als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist; so ist die Salpetersäure eine Oxisäure des Stickstoffs und kann betrachtet werden als $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$. Wird der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt, so verschwinden die sauren Eigenschaften, und es entsteht ein Salz. Diese Ersetzung des Wasserstoffs kann auf verschiedene Weise stattfinden; wir haben schon oben gesehen, dass wenn Zink auf Schwefelsäure einwirkt, Wasserstoff frei wird; das Zink tritt dabei an dessen Stelle; es entsteht ein Salz, welches Zinksulfat genannt wird. Salze bilden sich ferner durch doppelte Zersetzung, wenn gewisse Hydroxide und Oxide der Metalle mit

Säuren zusammenkommen; setzt man z. B. zu der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn Kalium auf Wasser wirkt, und welche wie schon oben erwähnt Aetzkali oder Kaliumhydroxid enthält, Salpetersäure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der saure Geschmack der Säure, als der ätzende des Aetzkalis; die Lösung ist neutral und wirkt weder auf blaues noch auf rothes Lackmuspapier verändernd ein; sie enthält jetzt Kaliumnitrat:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Die in Wasser löslichen Hydroxide, welche sich mit Säuren auf diese Weise umsetzen, werden Alkalien genannt; ihre Lösungen haben einen eigenthümlichen ätzenden Geschmack und die Eigenschaft, das durch Säuren geröthete Lackmus wieder blau zu färben; sie reagiren alkalisch. Den Säuren gegenüber ähnlich, wie diese Hydroxide, verhalten sich viele Metalloide, welche man basische Oxide oder Basen nennt; Silberoxid, Ag_2O, z. B. löst sich in Salpetersäure auf und neutralisirt dieselbe, indem in Wasser lösliches Silbernitrat entsteht:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O.$$

Fast alle salpetersauren Salze oder Nitrate sind in Wasser löslich; viele derselben finden, wie die Säure selbst, im Laboratorium des Chemikers sowohl als in Künsten und Gewerben vielfache Verwendung; die wichtigsten derselben werden bei den betreffenden Metallen näher beschrieben werden.

Stickstoffpentoxid oder Salpetersäureanhydrid.

N_2O_5. — Moleculargewicht 108.

Diese Verbindung entsteht, wenn trocknes Chlorgas über Silbernitrat geleitet wird, wobei sich Silberchlorid, Sauerstoff und Stickstoffpentoxid der nachstehenden Gleichung zufolge bilden:

$$2\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + O + \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O.$$

Stickstoffpentoxid bildet grosse, farblose Krystalle, welche bei 30° schmelzen und bei 45° sieden. Wird der Dampf wenig über den Kochpunkt erhitzt, so tritt Explosion ein, indem er sich in Stickstofftetroxid und Sauerstoff zersetzt. Diese Verbindung ist

Dampfform NH_3 mit Zn u. BaH_2O_2
NH_3 nicht H_2 und Spuren NH_3 entweicht
nicht ohne bei hohen
Glühtemperatur NH_3 H_2O_2 hinüberzieht u.
in ein Röhrchen gelenkt.

sehr unbeständig und explodirt beim Aufbewahren von selbst nach einiger Zeit; in Wasser löst sich dieselbe unter Erhitzung und Bildung von Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Man muss daher diese Verbindung als Salpetersäure auffassen, in welcher das Wasserstoffatom durch die Gruppe NO_2 ersetzt ist.

Stickoxidul oder Stickstoffmonoxid, N_2O.

Moleculargewicht 44. — Dichte 22.

Bringt man Zink mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure zusammen, so wird derselben ein Theil des Sauerstoffs entzogen unter Bildung von Wasser und Zinknitrat, und es entsteht Stickoxidul. Gewöhnlich aber stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, $\left.\begin{matrix}NO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, welches dabei in Stickoxidul und Wasser zerfällt:

$$N_2O=\begin{matrix}NO|OO\\N|H_4\end{matrix}=2\,H_2O.$$

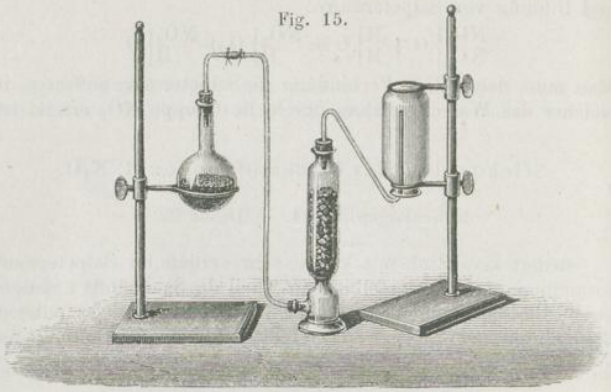
Man bedient sich dabei eines ähnlichen Apparates wie zur Darstellung von Sauerstoff (Fig. 15 a. f. S.).

Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches schwach süsslich schmeckt. Von Wasser wird dasselbe in ziemlicher Menge absorbirt, und zwar mehr von kaltem als von warmem; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0° 1,305 Raumtheile, bei 24° nur 0,608 Raumtheile auf, weshalb man das Gas am besten über warmem Wasser auffängt. Von den vorhergehenden Gasen unterscheidet es sich dadurch, dass es sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, wenn man es bei 0° einem Drucke von 30 Atmosphären unterwirft oder unter dem gewöhnlichen Luftdrucke auf — 88° abkühlt; in anderen Worten, die Tension des Gases ist gleich 1 Atmosphäre bei — 88° und gleich 30 Atmosphären bei 0°. Bei — 115° erstarrt die Flüssigkeit zu einer eisähnlichen Masse. Lässt man die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdunsten, so fällt die Temperatur auf — 140°, welches die grösste bis jetzt künstlich erzeugte Kälte ist. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,527; 1 Liter wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,972 Gramme.

Bringt man einen glimmenden Holzspan in das Gas, so entzündet sich derselbe wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt

darin mit grossem Glanze; eine schwach brennende Schwefelflamme aber erlischt darin, während eine starke Schwefelflamme

Fig. 15.



lebhaft fortbrennt. Es beruht dies darauf, dass das Gas beim Erhitzen in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt und der letztere das Brennen unterhält; eine kleine Schwefelflamme entwickelt nicht Wärme genug, um das Gas zu zerlegen, wohl aber eine stärkere. Beim Einathmen ruft es einen eigenthümlichen Zustand der Berauschung hervor, weshalb es auch in früherer Zeit den Namen Lustgas erhielt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt sich leicht durch Analyse feststellen. Zu diesem Zwecke bringt man ein bestimmtes Volum in eine mit Quecksilber abgesperrte, gebogene Röhre (Fig. 16), in deren oberm Theil sich ein Stückchen Kalium befindet; man

Fig. 16.

verschliesst dann das offene Ende der Röhre mit dem Daumen und erhitzt das Kalium mit einer Flamme; dasselbe verbrennt zu Kaliumoxid, und reiner Stickstoff bleibt zurück, welcher nach dem Erkalten genau denselben Raum einnimmt, als das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Stickoxidul enthalten also 2 Raumtheile Stickstoff oder in 44 Gewichtstheilen der Verbindung sind $2 \times 14 = 28$ Gewichtstheile Stickstoff enthalten, und der da-

Gemisch in Gasform nicht bekannt
und sich sofort mit O vereinigt zu
N_2O_3 in NO_2. Reaktion tritt
bei Halbtrockenen Gase nicht ein.

$OH_2 + NO$ verschwindet bei einem
hohen Druck.

mit verbundene Sauerstoff wiegt demnach 16 Gewichtstheile; seine Formel ist folglich N_2O.

Stickoxid oder Stickstoffdioxid, NO.

Ein farbloses Gas, welches sich durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf viele Metalle bildet. Man stellt es gewöhnlich dar, indem man Kupferdrehspäne in einen dem zur Wasserstoffdarstellung ähnlichen Apparat bringt und Salpetersäure durch die Trichterröhre eingiesst, wobei sich Wasser, Kupfernitrat und Stickoxid bilden:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases} + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Die ausgezeichnetste Eigenschaft dieses Gases ist, dass es mit Luft oder Sauerstoff gemischt unter Erwärmen rothbraune Dämpfe bildet, indem es sich mit mehr Sauerstoff verbindet. Es ist bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden; in Wasser ist es wenig löslich, wird aber von einer Eisenvitriollösung reichlich aufgenommen, welche sich dabei dunkel braun färbt, indem sich eine eigenthümliche Verbindung bildet. Durch brennende Körper wird es unter Freiwerden von Stickstoff zerlegt, erfordert aber dabei eine höhere Temperatur als Stickstoffmonoxid; brennender Schwefel erlischt deshalb darin; hellbrennender Phosphor oder weissglühende Holzkohle aber verbrennen in dem Gase mit starkem Glanze. Die Analyse dieser Verbindung kann auf dieselbe Weise wie die des Stickoxidul ausgeführt werden, wobei 1 Volum $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff giebt; die Dichte des Gases ist 15, folglich das Gewicht des Molecüls, oder von 2 Volumina 30; hiervon ab 1 Volum oder 14 Gewichtstheile Stickstoff bleiben 16 Gewichtstheile Sauerstoff, und die Molecularformel ist daher NO; dieselbe ist die Hälfte der oben unter den Stickstoffoxiden aufgeführten; es ist dies in Uebereinstimmung mit dem Gesetze, dass die Molecüle im Gaszustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff erfüllen. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung deuten ebenfalls darauf hin, dass dieselbe eine einfachere Constitution als Stickoxidul besitzt; sie verdichtet sich nicht unter den Bedingungen, wie das letztere es thut. Ebenso die chemischen Eigenschaften, die grössere Beständigkeit beim Erhitzen, sprechen für die einfachere Formel, indem es ein allgemeines Gesetz ist, dass bei analogen Verbindungen die einfacher zusammengesetzten viel schwerer die flüssige oder feste Form annehmen und hart-

näckiger der Zersetzung widerstehen, als die von mehr complicirter Zusammensetzung. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,038; 1 Liter wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,343 Gramme.

Stickstofftrioxid oder Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3.

Moleculargewicht 76. — Dichte 38.

Mischt man 4 Raumtheile Stickoxid mit 1 Raumtheil Sauerstoff, so erhält man ein rothbraunes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer blauen Flüssigkeit verdichtet. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf Arsentrioxid, As_2O_3, unter Bildung von Arsensäure:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4.$$

Stickstofftrioxid löst sich in eiskaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche man als eine Lösung von salpetriger Säure oder Hydronitrit, HNO_2, betrachten muss; diese Verbindung ist sehr wenig beständig und zerfällt beim gelinden Erwärmen in Salpetersäure, Stickoxid und Wasser:

$$3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O.$$

Die Salze dieser Säure sind dagegen sehr beständig; Kaliumnitrit erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat, welches dabei 1 Atom Sauerstoff abgiebt, oder wenn Stickstofftrioxid in eine Lösung von Aetzkali geleitet wird:

$$\left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}NO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Stickstofftrioxid steht daher in derselben Beziehung zu den Nitriten, wie das Pentoxid zu den Nitraten.

Stickstofftetroxid oder Untersalpetersäure, NO_2.

Moleculargewicht 46. — Dichte 23.

Die rothen Dämpfe, welche entstehen, wenn Stickstoffdioxid sich mit einem Ueberschuss von Luft mischt, bestehen aus dieser Verbindung. Rein erhält man dieselbe durch Erhitzen von trocknem Bleinitrat, welches dabei in Bleioxid, Sauerstoff und Stickstofftetroxid zerfällt; leitet man die Gase in ein wohl abgekühltes Gefäss, so verdichtet sich die Verbindung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bei 22° siedet und

einen rothbraunen Dampf bildet, dessen Farbe um so dunkler wird, je höher die Temperatur ist; bei starkem Abkühlen wird die flüssige Verbindung fast farblos und erstarrt zu farblosen Krystallen, welche bei — 9° schmelzen. Mit Wasser zusammengebracht zersetzt sich das Stickstofftetroxid, je nach Menge desselben und Temperatur, entweder zu salpetriger Säure und Salpetersäure oder Stickoxid und Salpetersäure; der Dampf nimmt deshalb in feuchter Luft eine saure Reaction an; man hielt daher diese Verbindung früher für eine Säure, und gab ihr den Namen Untersalpetersäure. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,59, woraus sich das Moleculargewicht 46 berechnet.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak, NH_3.

Moleculargewicht 17. — Dichte 8,5.

Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff nur eine Verbindung, das Ammoniak, NH_3; dieselbe kann nicht durch directe Verbindung der beiden Elemente erhalten werden, bildet sich aber auf indirectem Wege auf verschiedene Weise. So vereinigt sich Stickstoff unter gewissen Umständen mit den Elementen des Wassers zu Ammoniumnitrit, eine Verbindung von Ammoniak mit salpetriger Säure:

$$N_2 + 2H_2O = NH_3, HNO_2.$$

Dieselbe entsteht in geringer Menge beim raschen Verdampfen von Wasser; wird Phosphor in eine feuchte Luft enthaltende Flasche gebracht, so bildet sich bekanntlich Ozon, dabei treten Nebel auf, die hauptsächlich aus Ammoniumnitrit bestehen.

Wird Salpetersäure oder ein lösliches Nitrat in eine Flüssigkeit gebracht, in welcher sich Wasserstoff entwickelt, so verbindet sich ein Theil des freiwerdenden Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser und ein anderer Theil mit dem Stickstoff zu Ammoniak. Ammoniak bildet sich ferner immer, wenn stickstoffhaltige, organische Stoffe in Zersetzung übergehen; entweder langsam durch Fäulniss oder schneller beim Erhitzen

in verschlossenen Gefässen (trockne Destillation). Die unter dem Namen Salmiak bekannte Verbindung des Ammoniaks wurde in früheren Zeiten aus getrocknetem Kameelmiste in der Lybischen Wüste in der Nähe der Ruinen des Tempels des Jupiter Ammon bereitet, und als *Sal ammoniacum* nach Europa gebracht; hiervon ist der Name Ammoniak abgeleitet. Ammoniakverbindungen sind in reichlicher Menge im Guano enthalten; die Hauptquelle ist aber jetzt das bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhaltene Ammoniakwasser. Steinkohle enthält gegen 2 Proc. Stickstoff, der beim Erhitzen zum grössten Theile in Form von Ammoniak entweicht, welches sich im wässerigen Destillate löst. Dieses Ammoniakwasser wird mit Salzsäure versetzt und eingedampft, und so der im Handel vorkommende Salmiak, NH_4Cl, erhalten. Um reines Ammoniak darzustellen, erhitzt man zu Pulver gelöschten Aetzkalk (Calciumoxid) mit Salmiak in einem Glaskolben; es bilden sich dabei Wasser, Calciumchlorid und Ammoniak entweicht als Gas:

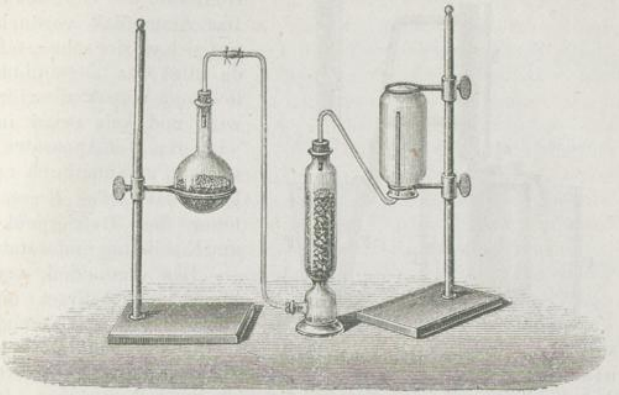
$$\begin{array}{l} Ca|O| \\ Cl|H|NH_3 \\ Cl|H|NH_3. \end{array}$$

Ammoniak ist ein farbloses Gas, welches einen eigenthümlichen, starken, stechenden Geruch hat, vermittelst dessen man die kleinsten Mengen desselben entdecken kann; es ist leichter als Luft und hat das specifische Gewicht 0,59; man kann dasselbe daher in einer Flasche mit abwärts gerichtetem Halse durch Verdrängung auffangen (siehe Fig. 17.); will man es ganz frei von Luft haben, so muss es über Quecksilber aufgesammelt werden, da es in Wasser ausserordentlich löslich ist; 1 Gramm Wasser löst bei 0° 0,877 Gramme oder 1149 Cubikcentimeter und bei 20° 0,520 Gramme oder 681,8 CC. unter dem Normaldrucke auf. Füllt man ein Gefäss mit dem trocknen Gase und bringt es mit der Oeffnung unter Wasser, so dringt dasselbe so rasch in das Gefäss ein, als ob dasselbe luftleer wäre. Die wässerige Lösung des Gases ist unter dem Namen Salmiakgeist bekannt und wird im Grossen durch Einleiten des Gases in kalt gehaltenes Wasser dargestellt. Unter einem Drucke von 7 Atmosphären verdichtet sich bei mittlerer Temperatur das Ammoniakgas zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 38,5° siedet und bei — 75° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Das durch Druck verflüssigte Ammoniak hat neuerdings technische Verwendung gefunden, um Eis künstlich darzustellen; diese Anwendung stützt sich auf das Gesetz der latenten

[illegible] 200 [illegible] Volume NH_3
[illegible] zur Condensirung des [illegible] NH_3

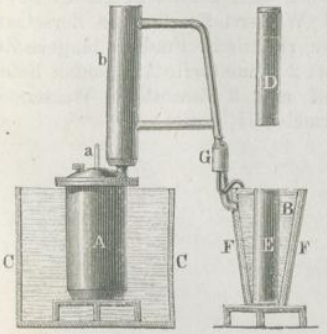
Wärme. Verdampft nämlich eine Flüssigkeit rasch ohne Zufuhr von äusserer Wärme, so tritt starke Abkühlung ein, indem die

Fig. 17.



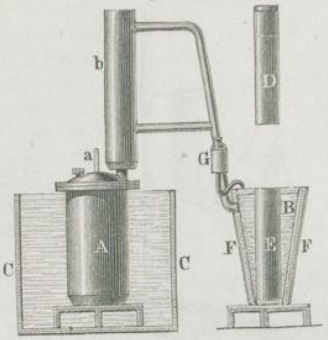
zur Dampfbildung nöthige Wärme aus einem Theile der Flüssigkeit oder deren Umgebung entnommen wird, und diese Temperaturerniedrigung ist um so bedeutender, je niedriger der Siedepnnkt der Flüssigkeit ist, und je rascher dieselbe sich in Dampf verwandelt. Die Carré'sche Eismaschine (Fig. 18) besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche mit einer gebogenen Röhre verbunden sind. Der Cylinder *A* enthält eine bei 0° gesättigte, wässerige Ammoniaklösung; dieselbe wird allmälig erwärmt und zugleich das Gefäss *B* durch kaltes Wasser gut gekühlt; das Ammoniak wird durch die Wärme aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen *B*.

Fig. 18.



Ist so das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so bringt man den Cylinder *A* in kaltes Wasser, und die zu frierende Flüssigkeit in den Hohlraum des Gefässes *B*. Das Ammoniak verflüchtigt sich wieder sehr rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird und kein Druck im Inneren des Apparates statthat, und hierdurch erkaltet das Gefäss *B* rasch unter den Gefrierpunkt, und Eisbildung findet statt.

Fig. 18.



Das Ammoniak verbindet sich direct mit allen Säuren und erzeugt so eine Reihe von Verbindungen, welche man Ammoniaksalze nennt, und welche in ihren Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle zeigen; die wässerige Lösung des Ammoniaks hat einen stark ätzenden Geschmack (Aetzammoniak) wie die der Hydroxide dieser Metalle, dieselbe neutralisirt Säuren und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, washalb es auch früher flüchtiges Alkali genannt wurde. Ammoniakgas brennt nicht in der Luft, lässt sich aber in Sauerstoffgas entzünden und verbrennt mit grüngelber Flamme zu Wasser und Stickstoff.

Leitet man Ammoniak durch eine rothglühende Porcellanröhre, die mit Porcellanscherben oder Bimsstein gefüllt ist, so zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff; dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man kräftige elektrische Funken längere Zeit durch das Gas schlagen lässt; 2 Raumtheile Ammoniak liefern dabei 1 Raumtheil Stickstoff und 3 Raumtheile Wasserstoff, woraus sich die Molecularformel NH_3 ergiebt.

[illegible]

Dimetho-ammoniumchlorür - Mais Precipit.
$N_2H_3H_3 = H_2$
N_2H_6 in H_2 Lapis adiaman. chlorür

$D(N_2H_6)$ in H_2 N_2H_8O.
Specifik. Lapis amm. mit Ammoniumoxyd

5. Kohlenstoff (*Carbon*).

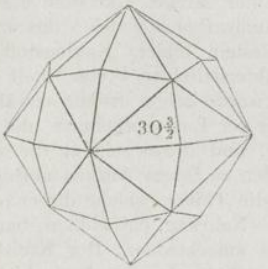
Atomgewicht 12 = C.

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper, welcher bei der höchsten Temperatur, die man künstlich hervorbringen kann, weder schmilzt noch sich verflüchtigt; er findet sich im reinen Zustande in der Natur in zwei völlig verschiedenen Formen als Diamant und als Graphit und mit Sauerstoff verbunden als Kohlendioxid (gewöhnlich Kohlensäure genannt). Kohlensaure Salze oder Carbonate bilden häufig ganze Gebirgsformationen, wie Calciumcarbonat, das als Marmor, Kreide, Kalkstein u. s. w. auftritt, und Calcium- und Magnesiumcarbonat, welches das unter dem Namen Dolomit bekannte Gestein bildet. Kohlenstoff ist ferner der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers. Es wurde schon früher erwähnt, dass die Pflanzen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und im Lichte wieder Sauerstoff abgeben, und dieses scheint die einzige Quelle zu sein, aus der sie den zu ihrem Aufbau nöthigen Kohlenstoff entnehmen, während die Thiere, welche direct oder indirect aus der Pflanzenwelt ihre Nahrung entnehmen, Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausscheiden. Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der organischen Natur beruht also auf einer Desoxidation oder Reduction, die im Pflanzenkörper unter Einfluss des Sonnenlichtes vor sich geht, und Wiederoxidation im thierischen Körper. Wird irgend ein organisches Gebilde unter Luftabschluss einer hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt Kohlenstoff in Form von poröser Kohle zurück.

Wir haben also hier die merkwürdige Erscheinung, dass dasselbe Element in drei verschiedenen Zuständen auftritt, die in ihren äusseren Erscheinungen oder physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Farbe, specifisches Gewicht, die grösste Verschiedenheit zeigen; in chemischer Beziehung verhalten sich aber dieselben ganz identisch, alle drei geben bei Verbrennung in Sauerstoff dieselbe Verbindung, Kohlendioxid (Kohlensäure), und zwar geben 12 Theile Diamant, Graphit oder Kohle genau 44 Theile Kohlendioxid. Eine ähnliche Erscheinung hatten wir schon bei Sauerstoff, der als gewöhnlicher und als activer Sauerstoff oder Ozon auftritt; man bezeichnet diese Erscheinung, welche sich bei mehreren anderen Elementen wiederfindet, mit dem Ausdrucke Allotropie und sagt, der Kohlenstoff existirt in drei allotropischen Zuständen.

Der Diamant kommt in Krystallen vor, welche dem regelmässigen Systeme angehören und deren Formen (Fig. 19) sich vom Octaëder ableiten; er ist im reinen Zustande farblos, häufig aber mehr oder weniger gefärbt und findet sich im angeschwemmten Boden in Ostindien, Borneo und Brasilien. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 3,3 bis 3,5. Der Diamant hat einen starken Glanz, und ist unter allen Körpern derjenige, welcher die grösste Härte und das stärkste Lichtbrechungsvermögen besitzt, Eigenschaften, welche ihn zum werthvollsten aller Edelsteine machen; wegen seiner Härte dient er ferner zum Glasschneiden und Schreiben auf Glas. Ueber die Weise, wie er in der Natur gebildet worden, wissen wir nichts; keinesfalls kann dieses bei einer sehr hohen Temperatur stattgefunden haben, da wenn derselbe, vor Zutritt von Luft geschützt, stark erhitzt wird, er sich in eine coakartige Masse verwandelt.

Fig. 19.



Die zweite Form des Kohlenstoffs, der Graphit, kommt ebenfalls krystallisirt vor und zwar in einer Form, die von der Krystallform des Diamantes ganz verschieden ist und einem andern Krystallsystem angehört. Körper, welche in zwei verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren, nennt man dimorph. Die Graphitkrystalle bestehen aus dünnen sechsseitigen grauen Blättchen; gewöhnlich aber findet sich derselbe in derben Massen, hauptsächlich in Borrowdale im Norden von England und in grösster Menge in Sibirien und Ceylon. Graphit ist ein dunkelgrauer, metallischer, glänzender Körper, welcher so weich ist, dass er auf Papier abfärbt; sein specifisches Gewicht ist 2,15 bis 2,35. Derselbe enthält häufig erdige Einmengungen; zur Reinigung wird er mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure behandelt, wodurch sich eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche sich beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen zersetzt und reinen Graphit als ein leichtes, sehr voluminöses Pulver zurücklässt, aus welchem man durch starkes Pressen feste Platten darstellen kann, welche man zur Fabrikation von Bleistiften verwendet. Graphit wird ferner benutzt, um Eisen glänzend zu machen und vor Rost zu schützen, sowie zum Glätten von Schiesspulver. Graphit bildet sich häufig

Beiläufig noch in Lorsch.
1 Karat = 0,012 gr.
Im Größtal Diamant [illegible] mit dem
Gewicht des [illegible]

bei der Darstellung von Gusseisen, welches im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten in Form von Graphit ausscheidet.

Die dritte allotropische Form des Kohlenstoffs unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass sie nicht krystallisirt sondern amorph ist. Sie bildet sich, wie schon erwähnt, wenn organische Gebilde, vor Luftzutritt geschützt, geglüht werden, wobei flüchtige Kohlenstoffverbindungen entweichen, der grössere Theil des Kohlenstoffs jedoch, gemengt mit den mineralischen oder Aschenbestandtheilen, zurückbleibt.

Im reinsten Zustande findet sich die Kohle im Kien- oder Lampenruss, welche man durch Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen, wie Harze, Terpentinöl u. s. w. erhält. Diese Stoffe brennen mit russender Flamme, indem ein Theil des Kohlenstoffs nicht verbrannt wird, sondern sich aus der Flamme in feinvertheiltem Zustande abscheidet und sich an kalten Körpern als Russ absetzt. Die Holzkohle ist sehr porös und schwimmt auf Wasser, so lange die Poren mit Luft erfüllt sind; als feines Pulver jedoch sinkt sie zu Boden. Auf dieser Porosität der Kohle beruht es, dass sie Gase, Riechstoffe und Farbstoffe absorbirt; 1 Volum frisch geglühte Holzkohle absorbirt 90 Volumina Ammoniakgas und 9 Volumina Sauerstoff. Man benutzt die Holzkohle, um Wasser hindurch zu filtriren, und als Desinficirmittel in Anatomien und Hospitälern. Die von ihr absorbirten organischen Fäulnissgase scheinen nach und nach durch aufgenommenen Sauerstoff in den Poren oxidirt und unschädlich gemacht zu werden. Die Knochenkohle wird in Zuckerraffinerien zur Entfärbung der Zuckerlösungen gebraucht; dieselbe wirkt noch kräftiger als Holzkohle; der Kohlenstoff ist darin sehr fein vertheilt, indem er mit 90 Procent Mineralbestandtheilen (Calciumphosphat) innig gemischt ist.

Die Braun- und Steinkohlen und der Torf sind Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Wenn Holzfaser vor Luftzutritt geschützt sich langsam zersetzt, so entweicht hauptsächlich Sauerstoff und Wasserstoff; je länger dieser Process fortschreitet, je reicher werden die organischen Ueberbleibsel an Kohlenstoff; dabei verschwindet die organische Structur mehr und mehr, besonders wenn dieselben durch darüber gelagerte Gesteinsschichten einem starken Drucke ausgesetzt sind. Die nachstehende Tabelle zeigt den allmäligen Uebergang von Holzfaser in die verschiedenen Arten fossiler Brennmaterialien:

	Zusammensetzung in 100 Thln. nach Abzug von Asche.		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff
1. Holzfaser	52,65	5,25	42,10
2. Torf aus Irland	60,02	5,88	34,10
3. Braunkohle von Köln . . .	66,96	5,25	27,76
4. Erdige Kohle von Dax . . .	74,20	5,89	19,90
5. Cannelkohle von Wigan . .	85,81	5,85	8,34
6. Hartleykohle von Newcastle .	88,42	5,61	5,97
7. Anthracit von Wales	94,05	3,38	2,57

Durch Verkohlen von Steinkohle wird eine dichte Art von Kohle erhalten, welche Coak genannt wird; das specifische Gewicht derselben schwankt zwischen 1,6 bis 2. Coak ist ein sehr werthvolles Brennmaterial, um hohe Hitzegrade zu erzeugen.

Oxide des Kohlenstoffs.

Kohlenoxid CO. — Moleculargewicht 28. — Dichte 14.
Kohlendioxid CO_2. — Moleculargewicht 44. — Dichte 22.

Kohlendioxid (Kohlensäure) CO_2.

Wenn Kohlenstoff oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Ueberschuss von Luft oder Sauerstoff verbrennt, bildet sich immer Kohlendioxid; dasselbe findet sich im freien Zustande in der Luft, und in Wasser gelöst in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen). In vulkanischen Gegenden tritt es in grosser Menge aus der Erde hervor, wie in den alten Kratern der Eifel, in der Hundsgrotte bei Neapel und im Giftthale auf Java.

Um reines Kohlendioxid darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz oder Carbonat mit Salzsäure oder Schwefelsäure in einem Gasentwickelungsapparate; gewöhnlich verwendet man dazu Calciumcarbonat (Kreide oder Marmor); giesst man Salzsäure hinzu, so entweicht Kohlendioxidgas unter Aufbrausen, und es bilden sich Wasser und Calciumchlorid:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Kohlendioxid ist farbloses Gas, ohne Geruch, aber von schwach säuerlichem, stechendem Geschmack; das specifische Gewicht ist 1,529; es ist also schwerer als Luft, und man kann ein Gefäss damit füllen, wenn man das Gas auf den Boden desselben leitet, und dadurch die leichtere Luft verdrängt. In Wasser ist es ziemlich löslich, in kaltem reichlicher als in warmem; beim Kochen der Lösung entweicht das Gas wieder vollständig. 1 Volum Wasser nimmt bei 0° 1,797 Volum und bei 20° 0,901 Volum auf; dieses Verhältniss bleibt unverändert, was auch immer der Druck sein mag, unter welchem das Gas sich befindet; da aber das Gewicht desselben Volums eines Gases in demselben Verhältniss zu- oder abnimmt wie der Druck, so folgt hieraus, dass die Gewichtsmenge von Kohlendioxid, welche bei derselben Temperatur von Wasser absorbirt wird, sich wie der Druck verhält; d. h. löst bei mittlerer Temperatur 1 CC. Wasser 1 CC. Gas oder 1,529 Milligramme bei gewöhnlichem Luftdrucke, so wird derselbe unter dem Drucke von 2 Atmosphären ebenfalls 1 CC. des Gases oder 3,058 Milligramme aufnehmen u. s. w. Dieselben Beziehungen finden bei vielen anderen in Wasser löslichen Gasen statt. Alles Quellwasser enthält Kohlendioxid gelöst und dasselbe ertheilt dem Wasser seinen erfrischenden Geschmack; in grösserer Menge ist das Gas in moussirenden Getränken, wie Sodawasser und Champagner, enthalten, welche damit unter Druck gesättigt sind.

Durch starken Druck oder starke Abkühlung verdichtet sich das Kohlendioxid zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 76° siedet. Die Tension des Dampfes ist bei 0° gleich 35,5 und bei 30° gleich 73,5 Atmosphären; das flüssige Kohlendioxid dehnt sich beim Erwärmen stärker als Gase aus; 100 Raumtheile bei 0° nehmen 106 Raumtheile bei 10° ein, während ein Gas sich bei dieser Temperaturerhöhung nur von 100 zu 103,66 ausdehnt; diese Ausnahme von der Regel, dass flüssige Körper einen kleineren Ausdehnungscoefficienten als Gase haben, findet sich auch bei anderen durch Druck zu Flüssigkeiten verdichteten Körpern.

Die Verdichtung dieses Gases kann entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man dasselbe in einem starken, verschlossenen Gefässe entwickelt, wobei es sich durch eigenen Druck verdichtet, ähnlich wie das Ammoniak in Carré's Eismaschine oder dadurch, dass man es mit einer Druckpumpe in einen starken, schmiedeeisernen Cylinder pumpt, welcher durch Eis abgekühlt wird. Sobald die Menge des eingepumpten Gases

36 mal so gross ist, als der innere Hohlraum des Gefässes, so fängt es an sich zu verdichten, und man kann den Cylinder so vollständig mit der Flüssigkeit anfüllen; öffnet man dann den Hahn des Cylinders, so fliesst die Flüssigkeit aus, ein Theil nimmt die Gasform an, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass ein anderer Theil gefriert und sich in Gestalt von weissen Schneeflocken niederschlägt, welche man aufsammeln kann, wenn man die Flüssigkeit in eine dünne durchlöcherte Messingbüchse einströmen lässt. Das feste Kohlendioxid ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verflüchtigt sich nur langsam an der Luft; man kann dasselbe trotz der niederen Temperatur von — 78° in die Hand und selbst in den Mund nehmen; das fortwährend erzeugte Gas bildet eine Schicht, welche verhindert, dass es in innige Berührung mit der Haut kommt; presst man es aber zwischen den Fingern, so entsteht ein brennender Schmerz und es bildet sich eine Brandblase, wie von glühendem Eisen. Mischt man das feste Kohlendioxid mit Aether und lässt dieses Gemisch im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampfen, so sinkt die Temperatur auf — 100°; flüssiges Kohlendioxid in einer Glasröhre eingeschlossen erstarrt in dieser Kältemischung zu einer eisähnlichen Masse.

Bringt man eine brennende Kerze in das Gas, so erlischt dieselbe, ebenso brennender Schwefel oder Phosphor; gewisse Metalle aber, wie Kalium oder Magnesium, oxidiren sich, wenn sie darin erhitzt werden, wobei sich feinvertheilte Kohle ausscheidet. Kohlendioxid ist giftig; es wirkt nicht bloss im reinen Zustande erstickend, sondern auch wenn es mit viel Luft gemischt ist. Da es sich bei der geistigen Gährung bildet, so wie auch bei der Fäulniss organischer Stoffe, so sammelt es sich vermöge seiner Schwere in Kellern, wo Flüssigkeiten gähren, und in alten Brunnen an und verursacht häufig Unglücksfälle. Enthält die Luft in Räumlichkeiten, wo viele Menschen versammelt sind, über 0,1 Proc. Kohlendioxid, so ist sie der Gesundheit schädlich; weniger durch die giftige Wirkung des Gases selbst als dadurch, dass beim Lebensprocess andere flüchtige, organische Stoffe ausgeschieden werden, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit haben; daher die Nothwendigkeit, in Wohnzimmern und öffentlichen Gebäuden für eine gute Ventilation zu sorgen.

Das Kohlendioxid wird gewöhnlich Kohlensäure genannt; es steht nämlich in derselben Beziehung zu einer Reihe von Salzen, den Carbonaten, wie Stickstoffpentoxid zu den Nitraten.

CO_2 sich gleich in $H\,O$ umgesetzt in CO und O

sich Kohlenwasserstoffe z. B. gleich N_2 in CO und O.

$CO_2 + C = (CO)_2$

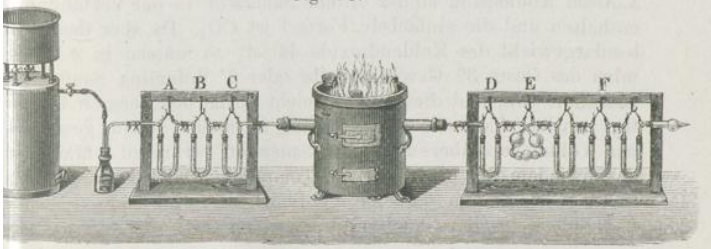
Das Gas im trocknen Zustande hat keine saure Reaction, wohl aber seine wässerige Lösung, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet; die rothe Farbe verwandelt sich wieder in Blau beim Trocknen, indem sich Kohlendioxid wieder verflüchtigt. Man kann diese Flüssigkeit betrachten als eine Lösung der wirklichen Kohlensäure oder des Hydrocarbonats, H_2CO_3, welche indessen im isolirten Zustande nicht bekannt ist. Bringt man zu dieser Lösung ein basisches Metalloxid, so entsteht ein Carbonat; fügt man z. B. Kalkwasser (eine Auflösung von Calciumoxid) hinzu, so wird die Flüssigkeit milchig, weil sich in Wasser unlösliches Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk) ausscheidet:

$$H_2CO_3 + CaO = CaCO_3 + H_2O.$$

Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Kohlendioxid nachzuweisen.

Die Zusammensetzung des Kohlendioxids hat man mit grosser Genauigkeit dadurch festgestellt, dass man ein bekanntes Gewicht von reinem Kohlenstoff, Diamant, Graphit oder Lampenruss in einem Strom von reinem Sauerstoff verbrannte und die Gewichtsmenge des gebildeten Kohlendioxides genau bestimmte. Der zu dieser Gewichtssynthese benutzte Apparat ist in Fig. 20 dargestellt.

Fig. 20.



Den Kohlenstoff bringt man in einem Platinschiffchen in die Mitte der Porcellanröhre, welche in einem Ofen zum Glühen erhitzt wird; das eine Ende derselben ist durch die Trockenröhren *A*, *B* und *C* mit einem Gasometer, welcher mit Sauerstoff gefüllt ist, verbunden; das gebildete Kohlendioxid wird in den gewogenen Röhren *D*, *E* und *F* aufgefangen; die beiden ersteren sind mit Aetzkalilösung gefüllt, *F* enthält mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein, um den Wasserdampf zurückzuhalten. Man lässt dann den Sauerstoff langsam durch den Apparat

strömen, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist; der überschüssige Sauerstoff tritt ebenso trocken wieder aus, als er eingetreten ist, und die Gewichtszunahme der Röhren giebt genau das Gewicht des gebildeten Oxides. Diamant wie Graphit enthalten gewöhnlich eine kleine Menge Asche, welche man dadurch bestimmt, dass man nach dem Versuche das Platinschiffchen wieder wägt und sodann das Gewicht der Asche vom Gewichte des Kohlenstoffs abzieht. Eine andere Vorsichtsmaassregel, die zu beobachten ist, besteht darin, dass man den vorderen Theil der Röhre mit porösem Kupferoxid füllt, um jede Spur von Kohlenoxid, welche sich durch unvollständige Verbrennung bilden würde, zu Kohlendioxid zu oxidiren. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass 100 Gewthle. Kohlendioxid bestehen aus:

Kohlenstoff	27,27
Sauerstoff	72,73
	100,00.

Um aus diesen Zahlen die chemische Formel abzuleiten, dividirt man dieselben durch ihre Verbindungsgewichte:

$$\frac{27,27}{12} = 2,2725, \quad \frac{72,73}{16} = 4,5450.$$

Diese Zahlen verhalten sich genau wie 1 zu 2, oder auf 1 Atom Kohlenstoff sind 2 Atome Sauerstoff in der Verbindung enthalten und die einfachste Formel ist CO_2. Da aber das Moleculargewicht des Kohlendioxids 44 ist, so müssen in 2 Volumina des Gases 32 Gewichtstheile oder 2 Volumina Sauerstoff enthalten sein, und dieses kann leicht durch den Versuch bestätigt werden, indem man Kohlenstoff in einem genau gemessenen Volum von überschüssigem Sauerstoff verbrennt. Man findet, nachdem die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist, dass das Volum dasselbe geblieben ist; Kohlendioxid enthält daher ein ihm gleiches Volum Sauerstoff.

Kohlenoxid CO.

Leitet man Kohlendioxid über glühende Holzkohlen, welche in einer Porcellanröhre enthalten sind, so bildet sich Kohlenoxid (Fig. 21):

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

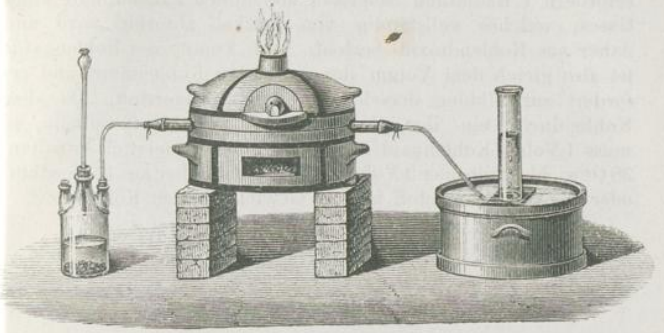
Man kann diese Verbindung aus mehreren Kohlenstoffverbindungen leicht rein erhalten; erhitzt man Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,

mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Kohlenstoff und Kohlendioxid und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlendioxid kann man durch eine Lösung von Kaliumhydroxid absorbiren und erhält so reines Kohlenoxid. Diese

Fig. 21.



Wirkung der Schwefelsäure beruht darauf, dass dieselbe eine grosse Verwandtschaft zu Wasser hat und dasselbe Körpern nicht bloss entzieht, sondern auch, wenn die Substanzen, mit denen sie in Berührung kommt, die Elemente des Wassers enthalten, dasselbe daraus bildet. Ameisensäure wird ähnlich durch Schwefelsäure in Kohlenoxid und Wasser zerlegt:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Kohlenoxid ist ein farbloses, geruchloses, permanentes Gas, welches das specifische Gewicht 0,969 hat, und in Wasser wenig löslich ist. Es ist äusserst giftig und verursacht schon in geringer Menge eingeathmet den Tod. Die Unglücksfälle, welche sich so häufig beim Gebrauch von Kohlenpfannen und durch Schliessen der Ofenklappen ereignen, sind der Wirkung dieses Gases zuzuschreiben. Kohlenoxid ist brennbar und verbrennt mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxid. Die blaue Flamme, welche man immer beobachtet, wenn grössere Mengen glühender Kohlen über einander liegen, ist brennendes Kohlenoxid. Wird dasselbe in verschlossenen Gefässen mit Kaliumhydroxid erhitzt, so vereinigt es sich damit und bildet ein ameisensaures Salz, das Kaliumformat:

$$KHO + CO = KHCO_2.$$

Es ist dies die entgegengesetzte Reaction zu der Bildung von Kohlenoxid aus Ameisensäure und zugleich der directe Aufbau einer im thierischen Organismus erzeugten Verbindung aus den Elementen.

Die Zusammensetzung des Kohlenoxids kann leicht durch Verbrennung im Eudiometer festgestellt werden. 2 Raumtheile erfordern 1 Raumtheil Sauerstoff und bilden 2 Raumtheile eines Gases, welches vollständig von Aetzkali absorbirt wird und daher aus Kohlendioxid besteht. Das Volum des Kohlenoxids ist also gleich dem Volum der erzeugten Kohlensäure und erfordert zur Bildung derselben $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Da aber Kohlendioxid ein ihm gleiches Volum Sauerstoff enthält, so muss 1 Volum Kohlenoxid ein halbes Volum Sauerstoff enthalten. 28 Gewichtstheile oder 2 Volumina bestehen daher aus 16 Gewthln. oder 1 Volum Sauerstoff und 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff bildet mit Wasserstoff eine sehr zahlreiche Reihe von Verbindungen, welche theils Gase, theils Flüssigkeiten und theils feste Körper sind; noch grösser ist die Anzahl der Substanzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und viele enthalten ausserdem noch Stickstoff, so dass die Gesammtzahl der Kohlenstoffverbindungen grösser ist, als die der aller anderen Elemente zusammengenommen; viele derselben sind Erzeugnisse des Thier- und Pflanzenkörpers; dieselben werden später in dem Abschnitt Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie abgehandelt werden, und wir wollen hier nur einige der einfacheren betrachten.

Sumpfgas oder Methylwasserstoff CH_4.

Diese Verbindung findet sich häufig unter dem Namen Grubengas in Steinkohlengruben, wo sie die sogenannten schlagenden Wetter bildet; sie bildet sich bei der langsamen Zer-

2 Vol. CO + 2 Vol. Cl = CO_2 CO Gas
Permanent Gas.

setzung von Pflanzenstoffen unter Luftabschluss und steigt aus dem Boden von Sümpfen und stehenden Gewässern auf, weshalb sie gewöhnlich Sumpfgas genannt wird. In mehreren Gegenden der Erde strömt dieses Gas aus dem Boden, z. B. in Baku am caspischen Meere, wo die heiligen Feuer schon seit den ältesten Zeiten brennen. Er lässt sich nicht durch directe Vereinigung seiner Elemente erhalten, entsteht aber, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:

$$8\,Cu + CS_2 + 2\,H_2S = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Reines Sumpfgas erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat (essigsaures Natron) mit Natriumhydroxid, wobei Natriumcarbonat entsteht:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2Na \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} O = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Das Sumpfgas ist ein farbloses, geruchloses Gas, das mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme brennt. Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder dem 10fachen Luft bildet es ein Gemenge, welches in Berührung mit einer Flamme heftig explodirt (schlagende Wetter). Seine Zusammensetzung kann sehr genau durch eudiometrische Verbrennung festgestellt werden; 1 Raumtheil des Gases erfordert 2 Raumtheile Sauerstoff und bildet 1 Raumtheil Kohlensäure; die eine Hälfte des Sauerstoffs wurde also zur Bildung von Kohlensäure und die andere zur Bildung von Wasser verwandt. 2 Volumina müssen demnach 4 Volumina Wasserstoff oder 4 Gewichtstheile verbunden mit 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff enthalten und die Formel ist demnach CH_4.

Acetylen C_2H_2.

Dieses Gas entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, wenn man mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie einen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen erzeugt in einem Gefässe, durch welches man Wasserstoff leitet. Es tritt ferner bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze und der unvollständigen Verbrennung vieler kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Körper auf. Es ist ein farbloses Gas, das mit stark leuchtender und russender Flamme brennt und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzt, welchen man bei russenden Flammen öfter wahrnimmt. Mit

einigen Metallen wie Kupfer und Silber geht es Verbindungen ein; und diese Körper zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich sehr leicht mit Explosion zersetzen; es verbindet sich ebenfalls direct mit Wasserstoff zu der folgenden Verbindung, dem Aethylen,

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

Aethylen oder ölbildendes Gas C_2H_4.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases. Erhitzt man 1 Theil Alkohol mit 5 bis 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so werden demselben die Elemente des Wassers entzogen, und man erhält reines Aethylen,

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches einen ätherischen Geruch besitzt und sich bei — 110° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet; es brennt mit hellleuchtender Flamme. Mit 3 Volumen Sauerstoff oder 15 Luft gemengt verbrennt es mit heftiger Explosion. Nimmt man diese Verbrennung im Eudiometer vor, so erhält man 2 Volumina Kohlensäure; 1 Volum Sauerstoff hat sich also mit dem Wasserstoff vereinigt, und das Gas enthält demnach auf die gleiche Menge Wasserstoff doppelt so viel Kohlenstoff als Sumpfgas, und es hat demnach die Formel C_2H_4. Den Namen ölbildendes Gas hat es erhalten, weil es sich mit dem gleichen Raumtheil Chlorgas zu einer öligen Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, verbindet.

Leuchtgas.

Das jetzt so allgemein zur künstlichen Beleuchtung benutzte Gas wird hauptsächlich durch trockne Destillation der Steinkohlen, seltener des Holzes, gewonnen, indem man dieselben in geschlossenen Cylindern von Eisen oder feuerfestem Thon erhitzt, wobei sich eine Anzahl flüchtiger theils gasförmiger, theils flüssiger Verbindungen bilden und ein Rückstand von unreinem Kohlenstoff, Coak genannt, bleibt. Die flüchtigen Substanzen sind Leuchtgas, Gastheer, Wasser und Ammoniak. Der Theer besteht hauptsächlich aus einem Gemenge sehr verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe und findet in der neueren Zeit eine ausgebreitete Anwendung zur Darstellung von Benzol, Anilin,

Brenn- und Schmierölen, Asphalt u. s. w., und das Ammoniak bildet die Hauptquelle der Ammoniaksalze des Handels. Das Leuchtgas ist ebenfalls ein Gemenge verschiedener gasförmiger Körper, von denen die wichtigsten ölbildendes Gas, C_2H_4, und zwei demselben sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe, C_3H_6 und C_4H_8, sind, welche alle mit hellleuchtender Flamme brennen; neben diesen sind eine kleine Menge Acetylen und grössere Mengen von Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlenoxid darin enthalten, und im rohen Gas ausserdem noch Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Um diese letzteren Verbindungen, welche die Güte des Gases beeinträchtigen würden, daraus zu entfernen, wird das Leuchtgas durch eine Reihe von Reinigungsapparaten geleitet, ehe dasselbe in die Gasometer tritt. Je nach der Beschaffenheit der Steinkohle oder dem Grad der Erhitzung wechselt die Zusammensetzung des Gases beträchtlich, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

100 Raumtheile enthalten	Gas aus Cannelkohle	Gas aus gewöhnlicher Steinkohle.
Wasserstoff	25,82	47,60
Sumpfgas	51,20	41,53
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	13,06	3,05
Kohlenoxid	7,85	7,82
Stickstoff, Sauerstoff u. Kohlendioxid	2,07	—
	100,00	100,00
Leuchtkraft	34,4	13,0

Der Werth des Gases für die Beleuchtung oder die Leuchtkraft wird dadurch ermittelt, dass man das Licht der Gasflamme mit dem einer Kerzenflamme vergleicht; so ist im obigen Falle eine Gasflamme, welche 5 Cubikfuss Gas in der Stunde verbraucht, mit der Flamme einer Wallrathkerze verglichen, welche 120 Gran Wallrath in der Stunde verzehrt; man sagt also, das Licht des Cannelgases ist gleich 34,4 Kerzen und das des Steinkohlengases gleich 13 Kerzen.

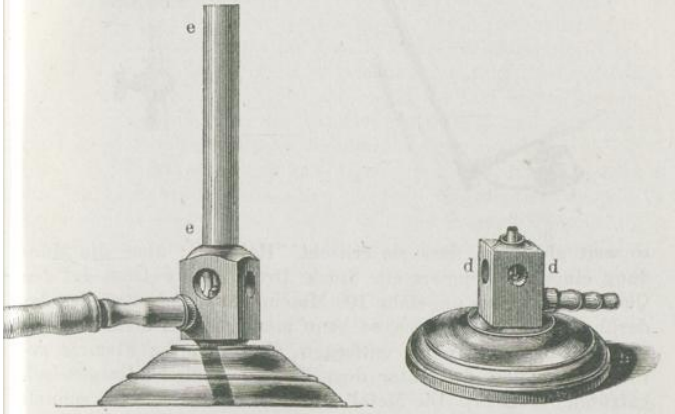
Structur der Flamme.

Eine Flamme ist ein Gas, welches durch einen darin stattfindenden chemischen Process zum Selbstleuchten erhitzt ist. Brennt Wasserstoff an der Luft, so entsteht die Wasserstoffflamme, indem durch die bei der Vereinigung mit Sauerstoff erzeugte Wärme die Wasserstoff- und Sauerstofftheilchen zum Glühen erhitzt werden; auf dieselbe Weise entsteht eine Sauerstoffflamme, wenn man Sauerstoff aus einer feinen Oeffnung in ein mit Wasserstoff gefülltes Gefäss treten lässt und denselben entzündet. Die Temperatur verschiedener Flammen ist sehr verschieden und hängt nicht von Leuchtvermögen ab; so ist die Knallgasflamme, in welcher Platin schmilzt und Eisen wie Zunder verbrennt, im Tageslichte kaum sichtbar; das Leuchten einer Flamme kommt daher, dass sie feste Körper enthält, welche darin zur Weissgluth erhitzt werden, wie das durch das Knallgasgebläse erzeugte Kalklicht zeigt. Phosphor brennt mit hellleuchtender Flamme, weil das gebildete Oxid ein fester Körper ist; Schwefel dagegen giebt ein gasförmiges Oxid, und die Schwefelflamme leuchtet daher nicht; bläst man feinvertheilten Russ in eine farblose Wasserstoffflamme, so wird diese leuchtend. Der Unterschied in dem Leuchtvermögen der Flamme des Sumpfgases und der des Aethylens beruht darauf, dass in dem letzteren kohlenstoffreicheren Gase sich ein Theil des Kohlenstoffes bei der Verbrennung in fester Gestalt ausscheidet, während beim Sumpfgase aller Kohlenstoff sogleich zu Kohlensäure verbrannt wird. Das Licht der Gas- oder Kerzenflamme beruht auf dem nämlichen Grunde. An der Kerzenflamme kann man drei Theile unterscheiden: Ein innerer dunkler Kegel, welcher den Docht umgiebt; derselbe besteht aus Leuchtgas, welches durch die Zersetzung des Wachses oder Talges bei der Verbrennung entsteht; derselbe ist von einer leuchtenden Hülle umgeben, wo eine theilweise Verbrennung stattfindet, indem der von aussen in die Flamme eindringende Sauerstoff sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff verbindet und ein Theil des Kohlenstoffs im feinvertheilten Zustande ausgeschieden wird, von dessen Gegenwart man sich leicht überzeugen kann, indem man die Flamme mit einem kalten Körper in Berührung bringt, an dem sich der Kohlenstoff dann als Russ absetzt. Der leuchtende Kegel ist wieder von einer dünnen bläulichen Hülle umgeben, in welcher der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist und den Kohlenstoff zu Kohlendioxid verbrennt, Bringt man

eine an beiden Enden offene Glasröhre mit dem einen Ende in die Mitte einer Kerzenflamme, so steigt das unverbrannte Gas darin auf und kann am anderen Ende angezündet werden.

Eine Leuchtgasflamme hat genau dieselbe Structur; leitet man ins Innere derselben so viel Sauerstoff, dass vollständige Verbrennung ohne Ausscheidung von Kohlenstoff stattfindet, so wird dieselbe nicht leuchtend, wie man das in dem Bunsen'schen Gasbrenner, welcher jetzt allgemein in Laboratorien eingeführt ist, sieht (Fig. 22). Das Leuchtgas strömt in derselben durch

Fig. 22.

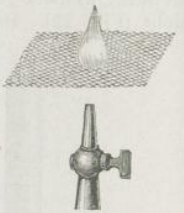


eine kleine Oeffnung *a* am Boden aus und steigt gemischt mit Luft, welche durch die Löcher *d* eintritt, in der Röhre *e* auf und verbrennt an deren oberem Ende mit einer nicht leuchtenden russlosen Flamme. Werden die Luftlöcher verstopft, so erhält man die gewöhnliche leuchtende und russende Flamme. Bläst man mit dem Löthrohre (Fig. 23), einem Instrumente, welches vielfach bei chemischen Untersuchungen gebraucht wird, um im Kleinen Körper zu glühen, zu schmelzen, zu oxidiren oder zu reduciren, in eine Kerzenflamme oder leuchtende Gasflamme, so erhält man die Löthrohrflamme, an der man zwei Theile unterscheiden kann, einen inneren bläulichen Kegel, wo unvollständige Verbrennung stattfindet, die Reductionsflamme und eine äussere gelbliche Hülle, wo Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, die Oxidationsflamme.

Jedes brennbare Gas oder Gasgemisch erfordert eine bestimmte Temperatur zum Entzünden; eine kleine Flamme kann man durch ein kaltes Metall, z. B. eine Spirale von Kupferdraht,

Fig. 23.

Fig. 24.

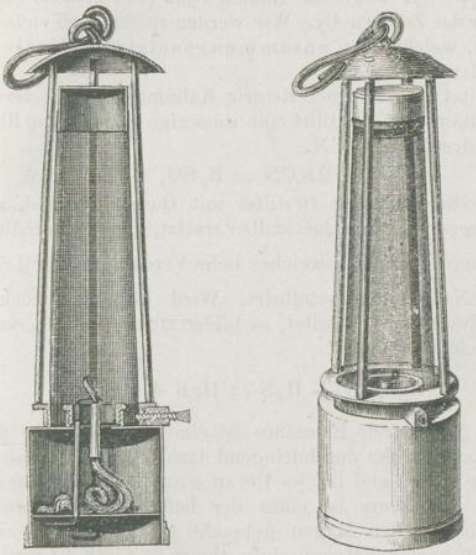


so weit abkühlen, dass sie erlischt. Hält man über die Mündung eines Gasbrenners ein Stück Drahtnetz, welches auf den Quadratcentimeter ungefähr 100 Maschen hat, und entzündet das darüber ausströmende Gas, so kann man das Netz mehrere Zolle über die Brenneröffnung entfernen, ohne dass die Flamme zurückschlägt und das unter dem Netze befindliche Gasgemisch entzündet (Fig. 24). Die Metalldrähte leiten die Hitze so schnell ab, dass die Temperatur auf der unteren Seite nicht auf den Entzündungspunkt des Gases steigen kann. Von dieser einfachen Thatsache hat Sir Humphry Davy Gebrauch gemacht in seiner Sicherheitslampe für Steinkohlengruben. Dieselbe besteht aus einer kleinen Oellampe, welche in einem Cylinder von Drahtnetz eingeschlossen ist (Fig. 25). Die Luft, welche die Verbrennung unterhält, hat durch die Löcher des Drahtgeflechtes freien Zutritt, aber die Flamme kann nicht nach aussen durchschlagen, und wenn der Bergmann mit einer solchen Lampe in einem mit schlagendem Wetter erfüllten Raum kommt, können dieselben nicht explodiren, obgleich das explosive Gemisch in den Cylinder eindringt und da kleine Explosionen verursacht. Die Lampe dient also zugleich als Warnungssignal; der Bergmann hat Zeit, die gefährliche Gegend zu verlassen, was um so nöthiger ist, als das Drahtnetz durch die Verbrennung des

1) [illegible] verhält sich [illegible]
[illegible]
2) [illegible] K [illegible] [illegible] [illegible]

Gases im Inneren zum Glühen gebracht werden kann und dann die durchschlagende Flamme das schlagende Wetter entzündet.

Fig. 25.



Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyanverbindungen.

Kohlenstoff verbindet sich nicht mit Stickstoff selbst bei Weissgluth; wird aber Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat geleitet, so bildet sich Kaliumcyanid, KCN:

$$K_2CO_3 + N_2 + 4\,C = 2\,KCN + 3\,CO.$$

Diese Verbindung wird fabrikmässig dargestellt, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Haare, Hufe, Klauen, Lederabfälle, mit Aetzkali glüht, und dieselbe ist der Ausgangspunkt für eine Reihe wichtiger Verbindungen, von denen die bekanntesten Blausäure, Berlinerblau und Blutlaugensalz sind. Dieselben enthalten alle die Atomgruppe CN, welche darin die

Rolle eines Elementes spielt, indem sie sich sowohl durch einfache Körper vertreten lässt, als auch die damit verbundenen Elemente durch andere ersetzt werden können. Man bezeichnet die Gruppe CN mit dem Namen Cyan (von κυανός, blau) und giebt ihr das Zeichen Cy. Wir werden später noch viele solcher Gruppen, welche man zusammengesetzte Radicale nennt, kennen lernen.

Erhitzt man in einer Retorte Kaliumcyanid mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt eine wässerige Lösung von Blausäure oder Hydrocyanid, HCN:

$$H_2SO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + 2HCN.$$

Versetzt man das Destillat mit Quecksilberoxid, so wird der Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt, und man erhält Quecksilbercyanid, $Hg\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, welches beim Verdampfen der Lösung in weissen Nadeln auskrystallisirt. Wird über das trockne Salz Schwefelwasserstoff geleitet, so bilden sich Quecksilbersulfid und wasserfreie Blausäure:

$$Hg\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + H_2S = HgS + 2CNH.$$

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durchdringend nach bitteren Mandeln riecht, bei 26,5° siedet und bei — 15° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Blausäure ist eines der heftigsten Gifte und wirkt nicht bloss in den Magen gebracht giftig, sondern auch der Dampf in geringer Menge eingeathmet ist tödtlich; weshalb bei der Darstellung der wasserfreien Verbindung die grösste Vorsicht nöthig ist.

Cyangas oder Di-Cyan $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$. Quecksilbercyanid zerfällt beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas, oder Di-Cyan, ein der Blausäure ähnlich riechendes farbloses, in Wasser lösliches Gas, das giftige Eigenschaften hat und bei einem Drucke von 4 Atmosphären sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet verbrennt es mit schön purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Leitet man das Gas über erhitztes Kalium, so entsteht Kaliumcyanid:

$$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}.$$

$Cy_2 Ni K_2 + (Cl H)_2 = (Cy H)_2 + Cl K_2 + Cy_2 Ni$

Die Lösung ist Kaliseifenlösung entsprechend

$Cr_2H_3O_9 + (NH_4Cl)_{10} = Cr_2Cl_6 + (KCl)_2 + (H_2O)_3 + Cl_6$.

$Alk\,O_3 + (NH_4Cl)_2 + (C_2H_3O_2)_2 = 4\,Alk\,O_3 + 4(NH_4)O_3 + OH_2 + Cl_2$

Flüssig bei 8 Atmosphären siedet bei $-33,6°$ öfters mit flüssigem NH_3 angefüllt.

-3 – $10°$ C. Schmelzpunkt. Für Dampfdichte in flüssigem SO_2 bereitet, sehr geschickt verfahren und $+$ genügt wird.

Zur Zersetzung d. NH_4Cl in $+$ ige Lösung setzt man Ca. Da.

Rosette v. (NH_3) Gt mit Alt gibt Lösungen.

6. Chlor.

Atomgewicht 35,5 = Cl. — Dichte 35,5.

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen vor; die wichtigste derselben ist das Natriumchlorid oder Kochsalz NaCl. Erhitzt man dasselbe mit Mangandioxid und Schwefelsäure, so erhält man freies Chlor, neben Mangansulfat und Natriumsulfat:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,Cl + Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O.$$

Zur Darstellung bringt man gleiche Gewichtstheile Mangandioxid und Kochsalz zu einem kalten Gemisch von 2 Theilen Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser und erhitzt gelinde, wobei sich ein regelmässiger Strom dieses Gases erzeugt. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt; es ist ein grünlich gelbes Gas (χλωρός, grünlich gelb), welches einen eigenthümlichen erstickenden Geruch besitzt und schon in geringer Menge eingeathmet Husten und Druck auf die Brust, in grösserer Menge Entzündung der Schleimhäute, Blutspeien und den Tod verursacht. Das specifische Gewicht des Gases ist 2,45. Wird es bei gewöhnlicher Temperatur einem Drucke von 5 Atmosphären ausgesetzt, so verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche man noch nicht zum Gefrieren bringen konnte. In Wasser ist das Gas ziemlich löslich, bei 15° nimmt 1 Raumtheil Wasser 2,37 Raumtheile Chlor auf. Um es aufzusammeln leitet man es auf den Boden einer Flasche, aus der es vermöge seines hohen specifischen Gewichts die Luft verdrängt, oder man fängt es über warmem Wasser auf; Quecksilber lässt sich nicht dazu verwenden, da das Chlor sich damit, wie mit allen Metallen, direct verbindet. Bringt man unächtes Blattgold (Kupfer) in Chlorgas, so verbrennt es zu Kupferchlorid; gepulvertes Antimon oder Arsenik hineingestreut verwandelt sich unter einem Funkenregen in die betreffenden Chloride; Phosphor entzündet sich ebenfalls von selbst und verbrennt mit grünlicher Flamme. Chlor hat besonders grosse Neigung sich mit Wasserstoff zu verbinden; mischt man gleiche Raumtheile der beiden Gase, so erhält man das Chlorknallgas, welches in Berührung mit einer Flamme oder dem Sonnenlichte ausgesetzt heftig explodirt, wobei sich Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid bildet. Setzt man Chlorwasser dem Sonnenlichte aus, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, indem sich unter Freiwerden von

Sauerstoff das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet. Bringt man eine brennende Kerze in Chlorgas, so erlischt dieselbe nicht, sondern brennt mit trübrother, stark russender Flamme. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff, und Kohlenstoff wird ausgeschieden. Dasselbe findet statt, wenn man mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) getränktes Papier in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft; dasselbe entzündet sich unter Ausstossung einer dicken Russwolke. Auf dieser Verwandtschaft zu Wasserstoff beruht es, dass Chlor organische Farbstoffe in Gegenwart von Wasser zerstört. Bringt man mit Krapp oder Indigo gefärbte Baumwolle in trocknes Chlorgas, so bleibt die Farbe unverändert, dieselbe verschwindet aber rasch auf Zusatz einiger Tropfen Wasser; das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers und der freiwerdende Sauerstoff wirkt bleichend, indem er den Farbstoff durch Oxidation zerstört. Das Bleichen mit Chlor beruht auf einer Oxidation, und der Unterschied zwischen Chlorbleiche und Rasenbleiche besteht darin, dass im letzten Falle der Sauerstoff der Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes langsam auf die Farbstoffe einwirkt, in dem ersten Falle aber der aus dem Wasser entbundene Sauerstoff im Augenblicke des Freiwerdens (im *status nascendi*) viel kräftiger oxidirend wirkt.

Wir haben früher schon Beispiele gehabt, dass Elemente, wenn sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden, ein viel activeres chemisches Verhalten zeigen, als im isolirten, freien Zustande. Freier Wasserstoff reducirt Salpetersäure nicht zu Ammoniak; bringt man aber dieselbe in eine Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, so wird dieselbe desoxidirt unter Bildung von Ammoniak und Wasser. Es beruht dieses darauf, dass das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande nicht aus einem einzelnen Atom, sondern einer Atomgruppe, einem Molecül besteht; das Molecül einer Verbindung besteht aus 2 oder mehreren ungleichartigen Atomen, das eines Elementes aus gleichartigen Atomen. Im Gaszustande nehmen alle Molecüle sowohl von Elementen als Verbindungen gleichen Raum ein; so ist freies Chlor $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$, Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, Sauerstoff $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ ähnlich wie das freie Cyangas $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ ist; wird ein Element aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt, so verbinden sich die einzelnen Atome häufig unter sich, und das Element tritt im freien Zustande auf; sind aber Körper gegen-

wärtig, auf die es chemisch einwirken kann, so werden dieselben angegriffen, indem die chemische Anziehungskraft des freien Atoms ins Spiel kommt, während bei dem isolirten Elemente die Molecüle erst in Atome zerlegt werden müssen, ehe chemische Einwirkung statthat.

Wie auf organische Farbstoffe wirkt Chlor auch auf organische Riechstoffe und wird deshalb ausser zum Bleichen zur Zerstörung von Fäulnissgasen u. s. w. häufig benutzt.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff oder Hydrochlorid HCl. — Moleculargewicht 36,5. — Dichte 18,25.

Chlor und Wasserstoff bilden nur diese eine Verbindung; ein Gemisch gleicher Raumtheile der beiden Gase kann im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahrt werden, im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig, bei kräftigem Lichte, besonders im Sonnenlichte, unter Explosion vor sich. Das Volum der Gase bleibt dabei unverändert; 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor geben 2 Molecüle Chlorwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}.$$

Es findet eine Doppelzersetzung statt; 1 Atom Chlor tauscht seinen Platz mit 1 Atom Wasserstoff, unter dem Einfluss von Licht oder Wärme.

Chlorwasserstoff stellt man am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid dar; das Natrium ersetzt 1 Atom Wasserstoff in der Schwefelsäure und es bildet sich Hydronatriumsulfat:

$$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht 1,269; es raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf vereinigt, schmeckt stark sauer und röthet blaues Lackmus. In Wasser ist dasselbe sehr löslich; fängt man das Gas über Quecksilber auf und lässt dann wenige Tropfen Wasser darin aufsteigen, so steigt das Quecksilber und füllt die Röhre vollständig an. 1 Raumtheil Wasser löst bei 15° 454 Raumtheile des Gases und bildet eine stark saure Lösung, die unter dem Namen Salzsäure bekannt ist; dieselbe raucht an der Luft und hat das specifische Gewicht 1,21; zum

Kochen erhitzt, entweicht erst Gas, dann destillirt eine starke wässerige Säure; der Siedepunkt steigt dabei bis 110°, wo er constant wird und eine Säure, welche 20,22 Proc. Chlorwasserstoff enthält und ohne Zersetzung übergeht; eine schwächere Säure als diese verliert bei dem Kochen Wasser, bis sie obige Zusammensetzung erlangt hat, und destillirt dann unverändert. Bei vermindertem Drucke wird eine bei einer niederen Temperatur constant siedende Säure erhalten, bei stärkerem Drucke erhält man eine Säure von höherem Siedepunkte, deren Zusammensetzung je nach dem Siedepunkte wechselt, aber für jede bestimmte Temperatur eine bestimmte ist; man kann daher dieselbe nicht als wirkliche chemische Verbindungen von Wasser und Chlorwasserstoff betrachten. Dasselbe Verhalten zeigen viele andere wässerige Säuren.

Als Nebenproduct wird Salzsäure in enormer Menge bei der Sodafabrikation erhalten; in dem Fabrikbezirke von Südlancashire (Umgegend von Manchester) allein werden wöchentlich über 1000 Tonnen (1 Tonne = 1016 Kilo) erzeugt. Kochsalz und Schwefelsäure werden in besonderen Oefen erhitzt, (siehe Seite 165) und zwar nimmt man auf 1 Molecül Schwefelsäure 2 Molecüle Kochsalz, da bei der hohen Temperatur das gebildete Hydronatriumsulfat sich mit Kochsalz zu Salzsäure und Natriumsulfat umsetzt; diese rohe Salzsäure ist sehr unrein und enthält Eisen, Arsenik, Schwefelsäure u. s. w. Bringt man Salzsäure mit Mangandioxid zusammen, so bilden sich Wasser, Manganchlorid und Chlor, und man benutzt diese Zersetzung häufig zur Darstellung von Chlor. Der gasförmige Chlorwasserstoff wirkt in der Kälte nicht auf Mangandioxid, beim Erhitzen aber wird Chlor frei. Der Apparat Fig. 26 ist geeignet, diese Zersetzung zu zeigen. Leitet man das trockne Gas in der Kälte über das in der ersten Kugel enthaltene Mangandioxid, so findet keine Einwirkung statt und das rothe Lackmuspapier in der Flasche verändert sich nicht; erwärmt man aber das Oxid, so bildet sich Wasser, das sich in der zweiten Kugel ansammelt, und die Flasche füllt sich mit Chlorgas, welches das Papier bleicht:

$$4\,HCl + MnO_2 = Cl_2 + 2\,H_2O + MnCl_2.$$

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polenden aus Kohle bestehen, da Metalle angegriffen werden, durch die wässerige Lösung von Chlorwasserstoff, so wird dasselbe in Chlor und Wasserstoff zerlegt, und benutzt man für diesen Versuch den Apparat, welcher zur Wasserzersetzung diente, so findet man, dass gleiche Raumtheile der zwei Gase auftreten.

HCl flüssig, wenn es absorbirt, aber nicht im Verhältniß der Dichtigkeit. Man hat eine Spannung allmälig hoch bauen, Verbindung aus.

Bei 760 m. Druck sich abscheidet aus der Säure eine Krystalle von Säure = HCl + 6(H₂O).

Diese Krystalle unterwirft man bei 110° Krystalle (HCl + 8(H₂O)) ungefähr Dichtigkeit wird der Druck über die Flüssigkeit verwandelt bei unterdrückt wird HCl.

Brauch auf Salzsäure

Hg_2O fällt in Hg_2Cl über.

Cl mit Metalloxyden freie oder Lu verbindet sich [illegible] mit [illegible] in Wasser wie Cl.

$PbCl_2 + (Fe\,O)_4 = PbO_2\,O_4 + (FeCl)_2$.

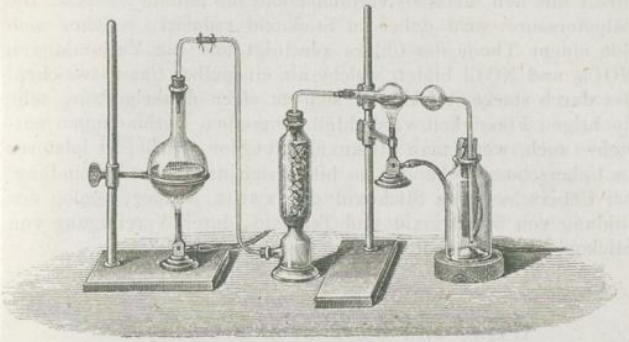
Heliographie. Silberplatte mit Jod überzogen, die nur Licht hindurchlässt, wird hindurch in Verwandlung [illegible] Jodsilber. 1829

Daguerreotypie. Silberplatte J. dünn [illegible] Jodsilber, auf die Einwirkung [illegible] J. Kali [illegible]

Photographie. Papier [illegible] Chlorsilber [illegible] $AgCl$ [illegible] [illegible]

Füllt man eine Glasröhre im Dunkeln mit dem Gasgemenge und bringt das offene Ende in eine Lösung von Kaliumjodid,

Fig. 26.



so steigt die Flüssigkeit in der Röhre und füllt dieselbe genau zur Hälfte; das Chlor verbindet sich mit dem Kalium zu Kaliumchlorid, das freigewordene Jod bleibt mit brauner Farbe in der Flüssigkeit gelöst und das zurückbleibende Gas besteht aus reinem Wasserstoff. Leitet man das elektrolytische Gasgemenge durch eine starke Glasröhre, welche an beiden Enden zu feinen Spitzen ausgezogen wird, so lange bis alle Luft vollständig daraus verdrängt ist, schmilzt dann die beiden Enden zu, was man mit einiger Vorsicht ausführen kann, und setzt dieselbe dann dem Sonnenlichte oder dem Lichte von brennendem Magnesium aus, so verbinden sich die Gase unter Explosion. Bringt man dann das eine Ende unter Wasser und bricht die Spitze ab, so dringt die Flüssigkeit so heftig ein, als ob die Röhre luftleer wäre, ein Beweis, dass die beiden Gase sich vollständig vereinigt haben.

Salpetersalzsäure oder Königswasser.

Einige Metalle, wie Gold und Platin, und verschiedene Metallverbindungen, wie einige Sulfide, welche weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen werden, lösen sich leicht in einem Gemisch der beiden Säuren, namentlich beim Erwärmen auf; die Wirkung eines solchen Gemisches, das unter dem Namen Königswasser (weil es Gold, den König der Metalle,

löst) oder Salpetersalzsäure im Laboratorium vielfache Anwendung findet, beruht darauf, dass die Salpetersäure den Wasserstoff der Salzsäure oxidirt und Chlor frei macht, welches sich direct mit den Metallen verbindet und die Sulfide zersetzt. Die Salpetersäure wird dabei zu Stickoxid reducirt, welches sich mit einem Theile des Chlors vereinigt und die Verbindungen $NOCl_2$ und $NOCl$ bildet, welche als ein gelbes Gas entweichen, das durch starke Abkühlung sich zu einer dunkelgelben, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Dieselben Verbindungen entstehen auch, wenn man Stickoxid mit Chlor mischt; ist letzteres im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich die erstere Verbindung, bei Ueberschuss von Stickoxid der zweite Körper, analog der Bildung von Sticktrioxid und Tetroxid, durch Vereinigung von Stickoxid und Sauerstoff.

Oxide und Oxysäuren des Chlors.

1. Chlormonoxid oder Unterchlorige-Säureanhydrid: Cl_2O.

Moleculargewicht 87.

Chlor geht mit freiem Sauerstoff keine Verbindung ein, leitet man aber Chlorgas über Quecksilberoxid, so entstehen Quecksilberchlorid und Chlormonoxid:

$$HgO + 2\,Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2.$$

Dasselbe ist ein gelbes, dem Chlor ähnlich riechendes Gas, welches das specifische Gewicht 2,977 hat und sich bei starker Abkühlung zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche sehr leicht, wie das Gas selbst, oft mit heftiger Explosion in Sauerstoff und Chlor zerfällt; Wasser nimmt diese Verbindung reichlich auf und giebt eine gelbe Lösung, welche kräftig oxidirend wirkt und organische Farbstoffe rascher zerstört als Chlor, indem dabei doppelt so viel Sauerstoff in Wirkung tritt:

$$Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$$
$$Cl_2O + H_2O = 2\,HCl + O_2.$$

Leitet man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Aetznatron, so entsteht ein Gemenge von Natriumchlorid und der Verbindung $NaClO$, welche den Namen Natriumhypochlorit (oder unterchlorigsaures Natron) führt; nimmt man statt Aetznatron gelöschten Kalk, so erhält man den sogenannten Chlor-

HgO im [illegible] Theile [illegible] verbunden
mit $HgCl$ [illegible] HgO nur [illegible] wenn
[illegible] gesetzt, u. [illegible] Temperatur dargestellt,
d. h. auf [illegible] 0° abgekühlt.

Die [illegible] Substanz bildet
[illegible]

Lösung wird bei 0° beständig.

$ClNaO_2 + 2Cl = NaCl + NaClO + ClO_2$

oder $(ClO)_2$ Zu Lösung unterscheidet sich

von $2NaCl$ durch

Hypochlorit entsteht zuerst.

Die Ausbeute an ClO_2

N_2CO_6 und Cl_2 $BaCl_2$ giebt freie

Kohlensäure CO_2 hinzugegeben bis 60° über Eisen

erhitzt entweicht O als Chlor $ClCa$ gebildet

CO_2 hinzugegeben wird verwendet. Durch Erhitzen

von O.

Aufgabe nicht bekannt.

$(KaH_2O_4)_5 + (KClO)_2 + 12Cl = (ClCl_2Cl_2)_5$

$2(KClO_3) +$

kalk, welcher Calciumhypochlorit gemengt mit Calciumchlorid enthält:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit verdünnter Salpetersäure und destillirt, so erhält man eine wässerige Lösung von Chlormonoxid, welche man hiernach als Hydrohypochlorit oder unterchlorige Säure HOCl betrachten muss:

$$HNO_3 + NaOCl = NaNO_3 + HOCl,$$

d. h. zwischen Chlormonoxid und den Hypochloriten finden dieselben Beziehungen statt, wie zwischen Kohlendioxid und den Carbonaten. Salzsäure zersetzt unterchlorige Säure unter Freiwerden von Chlor,

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Man kann deshalb Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mit Calciumchlorid Salzsäure erzeugt, nicht gebrauchen, um aus Chlorkalk unterchlorige Säure frei zu machen; aber man benutzt diese Reaction bei der Anwendung des Chlorkalks als Bleichmittel. Die Zeugstücke werden zuerst in Chlorkalklösung und dann in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure getaucht; das freiwerdende Chlor kommt in innige Berührung mit den Fasern und wirkt deshalb schnell und kräftig.

2. Chlorsäure: $HClO_3$.

Moleculargewicht 84,5.

Durch Einleiten von Chlor in eine warme concentrirte Lösung von Aetzkali erhält man Kaliumchlorat und Kaliumchlorid:

$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO_3. + (OH_2)_3$$

Das Kaliumchlorat ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt daher bei dem Erkalten der Lösung zum grössten Theile aus und kann durch Umkrystallisiren leicht von dem löslichen Kaliumchlorid getrennt werden. Versetzt man eine Lösung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoff, so bildet sich in Wasser unlösliches Kieselfluorkalium und wässerige Chlorsäure;

$$H_2SiFl_6 + 2\,KClO_3 = K_2SiFl_6 + 2\,HClO_3.$$

Durch Verdampfen im luftleeren Raum kann diese Lösung concentrirt werden, und man erhält die Chlorsäure als syrup-

artige Flüssigkeit, welche sich schon bei 40° zersetzt und sehr heftig oxidirend wirkt. Papier entzündet sich in Berührung mit der Flüssigkeit; ebenso Schwefel und Phosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird dadurch gefunden, dass man die Menge von Sauerstoff bestimmt, welche Kaliumchlorat beim Erhitzen verliert, sowie die Gewichtsmengen von Chlor und Kalium, welche im rückständigen Kaliumchlorid enthalten sind. Diese Analyse führt zur Formel $KClO_3$ für Kaliumchlorat; das Wasserstoffsalz oder die Chlorsäure ist demnach $HClO_3$.

Das der Chlorsäure entsprechende Oxid oder Chlorsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}ClO_2\\ClO_2\end{matrix}\right\}O$, ist unbekannt.

3. Chlortrioxid: Cl_2O_3.

Moleculargewicht 119.

Diese Verbindung entsteht, wenn Kaliumchlorat mit Salpetersäure in Gegenwart einer oxidirbaren Substanz wie Arsentrioxid oder Zucker erwärmt wird:

$$2\,KClO_3 + 2\,HNO_3 + As_2O_3 = Cl_2O_3 + 2\,KNO_3 + 2\,H_3AsO_4.$$

Chlortrioxid ist ein grüngelbes Gas, welches sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst, die sehr stark oxidirend wirkt und organische Farbstoffe rasch bleicht. Die Lösung enthält chlorige Säure $HClO_2$, eine Substanz, welche nur in wässeriger Lösung existirt und von der sich eine Reihe Salze, die Chlorite, ableiten.

4. Chlortetroxid: Cl_2O_4.

Bringt man zu stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure vorsichtig Kaliumchlorat in kleinen Portionen, so entwickelt sich Chlortetroxid als ein dunkelgelbes Gas, welches sich beim Abkühlen zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet. Chlortetroxid riecht eigenthümlich chlorartig und zugleich nach gebranntem Zucker; es ist ein sehr gefährlicher Körper, indem es sich sehr leicht mit der furchtbarsten Explosion zersetzt. Das Gas ist in Wasser löslich; diese Lösung enthält aber keine eigenthümliche Säure, sondern giebt mit einer Base neutralisirt ein Gemenge von Chlorit und Chlorat; die Verbindung verhält sich also analog dem Stickstofftetroxid.

$ClHO_3$ mit Methylalk. in 1 Volumen Äther ist Lösung der Chlorsäure.

Die HCl entsteht $= ClHO_3 + Cl_2O$ und Cl_2O.

Die $HClO_3$ wird nicht für sich isolirt

$ClHO_3$.

Bei weiterer Einwirkung wird es bis zum bis 0° fortsetzt.

$Cl_2O_5 + Cl_2O_7$

Die

Auf gleich

$$+\ 3(KClO_3) + 3\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = 3\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + HClO_4 + Cl_2O_4 + H_2O$$

oder

$$3(KClO_3) + 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = 2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + KClO_4 + Cl_2O_4 + H_2O$$

Perchlorsäure oder Ueberchlorsäure: $HClO_4$.

Moleculargewicht 100,5.

Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise aus der Chlorsäure erhalten werden; sie entsteht neben Chlortetroxid bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat:

$$3\,KClO_3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

ferner durch Kochen einer Lösung von Chlorsäure:

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + Cl_2 + 2\,O_2.$$

Wird Kaliumchlorat erhitzt, so schmilzt dasselbe und giebt Sauerstoff aus; bei einem gewissen Punkte wird die Masse fest und besteht nun aus einem Gemische von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Beim weiteren Erhitzen zerfällt das Perchlorat ebenfalls in Sauerstoff und Kaliumchlorid. Kaliumperchlorat lässt sich leicht vom Kaliumchlorid trennen und rein erhalten, da es in kaltem Wasser wenig löslich ist. Um daraus die reine Perchlorsäure darzustellen, destillirt man 1 Theil des Salzes mit 4 Theilen Schwefelsäure und erhält die Säure als eine im reinen Zustande farblose, gewöhnlich aber gelb gefärbte Flüssigkeit, welche stark an der Luft raucht, bei 15,5° das specifische Gewicht 1,78 hat und auf organische Körper heftig oxidirend einwirkt, Papier und Holz entzündet, auf Holzkohle getropft explodirt und auf die Haut gebracht gefährliche Wunden erzeugt. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen und ebenso beim Aufbewahren nach einiger Zeit unter Explosion. Mit Wasser mischt sie sich unter starker Erhitzung und bildet damit eine krystallisirte Verbindung $HClO_4 + H_2O$, welche bei 50° schmilzt und sich in mehr Wasser zu einer öligen, stark sauren Flüssigkeit löst, welche beim Kochen eine bei 203° siedende, wässerige Säure liefert, die 72,3 Proc. Perchlorsäure enthält. Erhitzt man das krystallisirte Hydrat gelinde in einer kleinen Retorte, so zerfällt es in wasserfreie Säure, welche überdestillirt und wasserhaltige, ölige Säure, die zurückbleibt.

Die Säuren des Chlors bilden eine fortlaufende Reihe, in der ein jedes Glied sich vom vorhergehenden durch Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet:

HCl	Chlorwasserstoffsäure
$HClO$	Unterchlorige Säure
$HClO_2$	Chlorige Säure
$HClO_3$	Chlorsäure
$HClO_4$	Perchlorsäure.

Chlor und Stickstoff.

Leitet man Chlor in eine wässerige Ammoniaklösung, so wird Stickstoff frei, ist aber Chlor im Ueberschuss vorhanden, so scheiden sich schwere, ölige Tropfen einer Verbindung aus, welche mit einem festen Körper berührt mit der fürchterlichsten Gewalt explodirt, so dass beim Handhaben der allerkleinsten Menge die grösste Vorsicht nöthig ist; dieselbe wird Chlorstickstoff genannt, enthält aber ausser diesen beiden Elementen höchst wahrscheinlich Wasserstoff; die genaue Zusammensetzung hat bei der leichten Zersetzlichkeit und Gefährlichkeit des Körpers noch nicht genau ermittelt werden können.

Chlor und Kohlenstoff.

Chlor geht weder in der Kälte noch beim Erhitzen mit Kohlenstoff directe Verbindung ein; man kann aber in mehreren Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen; wirkt z. B. Chlor auf Sumpfgas, so treten die folgenden Reactionen ein:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + ClH$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + ClH$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + ClH$$
$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + ClH.$$

Diese und ähnliche Verbindungen werden später bei den betreffenden Kohlenwasserstoffen näher beschrieben werden.

Brom.

Atomgewicht 80 = Br. — Dampfdichte = 80.

Das Brom, das in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Chlor zeigt, wurde 1826 von Balard zuerst aus dem Meerwasser dargestellt, in welchem es als Sodium- und Magnesiumbromid enthalten ist; dieselben Bromide

Abgeschnitten und Zugeschmolz. Kolbe hat die
Formel von C_2H_4 durch Chlorkohlenstoff
wahrscheinlich CH_3Cl

kommen in einigen Salzquellen und im Wasser des Todten Meeres vor. Werden diese Salzlösungen eingedampft, so scheidet sich Kochsalz zuerst aus, und die leicht löslichen Bromide bleiben in der Mutterlauge. Erhitzt man dieselbe mit Braunstein und Schwefelsäure, so wird das Brom frei und verflüchtigt sich als rothbrauner Dampf, welcher sich beim Abkühlen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche bei 63° siedet und bei — 22° zu einer festen dunkelgrauen Masse erstarrt. Das Brom ist sehr flüchtig und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch; das specifische Gewicht ist 2,966 bei 4°. Brom riecht unangenehm dem Chlor ähnlich (βρῶμος, Gestank); der Dampf greift die Augen und Schleimhäute stark an. 30 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Brom auf; diese Lösung wirkt oxidirend und bleichend, schwächer jedoch als Chlor.

Bromwasserstoff: HBr.

Moleculargewicht 81. — Dichte 40,5.

Wasserstoff verbindet sich nicht mit Brom unter Einfluss des Sonnenlichtes, wohl aber beim Erhitzen. Man stellt diese Verbindung dar, indem man Phosphorbromid mit Wasser zersetzt, oder Phosphor und Brom mit Wasser zusammenbringt, wobei sich unter heftiger Reaction Phosphorsäure und Wasserstoffbromid bilden:

$$P + 5\,Br + 4\,H_2O = 5\,HBr + H_3PO_4.$$

Farbloses Gas, das an der Luft raucht und sich dem Wasserstoffchlorid sehr ähnlich verhält; die concentrirte wässerige Lösung bildet eine rauchende, stark saure und ätzende Flüssigkeit. Chlor zersetzt den Bromwasserstoff, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Brom. Das Gas verdichtet sich bei —75° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Oxysäuren des Broms.

Unterbromige Säure: HBrO.

Trocknes Brom und Quecksilberoxid geben nicht, analog dem Chlor, ein Oxid des Broms, sondern es entsteht Quesksilberbromid und freier Sauerstoff. Bringt man aber [Quecksilber-

oxid zu Bromwasser, so erhält man eine wässerige Lösung von unterbromiger Säure:

$$HgO + 2Br_2 + H_2O = HgBr_2 + 2BrOH.$$

Dieselbe zerfällt beim Erwärmen leicht in Brom und Sauerstoff und wirkt auf organische Körper der unterchlorigen Säure ähnlich oxidirend und bleichend. Brom giebt mit gelöschtem Kalk ein dem Chlorkalk analoges Gemenge von Calciumbromid und Calciumhypobromit.

Bromsäure: $HBrO_3$.

Brom löst sich in Kalilauge unter Bildung von Kaliumbromid und Kaliumbromat; setzt man Brom zu einer Lösung von Kaliumchlorat, so entweicht das Chlor und wird durch Brom ersetzt; während also Chlor das Brom aus der Wasserstoffverbindung verdrängt, findet das Umgekehrte bei der Oxysäure statt. Die freie Bromsäure wird auf dieselbe Weise wie Chlorsäure erhalten und hat die grösste Aehnlichkeit mit derselben.

Perbromsäure, $HBrO_4$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Perchlorsäure.

Gegen Ammoniak und Kohlenwasserstoffe zeigt das Brom ein dem Chlor sehr ähnliches Verhalten.

Jod.

Atomgewicht 127 = J. — Dampfdichte = 127.

Das Jod findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Seewasser, in gewissen Quellen und einigen seltenen Mineralien. Zur Darstellung benutzt man die Asche der Seepflanzen (Tange), welche unter dem Namen Kelp bekannt ist; dieselbe wird ausgelaugt, und die Lösung eingedampft; schwer lösliche Sulphate und Chloride scheiden sich zuerst aus, und lösliches Magnesiumjodid und Natriumjodid bleiben in der Mutterlauge, welche mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Jod liefert. Das Jod, welches 1812 von Courtois entdeckt wurde, ist ein

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

fester, metallisch grauer Körper, der in Nadeln und Platten krystallisirt, bei 17° das specifische Gewicht 4,95 hat, bei 114° schmilzt und über 200° siedet und einen dunkelvioletten Dampf giebt (ἰώδης, veilchenblau), welcher 8,76 mal schwerer als Luft ist. Das Jod verflüchtigt sich schon, der Luft ausgesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur; der Dampf riecht eigenthümlich, etwas an Chlor erinnernd. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung bleicht nicht organische Farbstoffe; in Lösungen von Jodiden und in Alkohol löst es sich mit brauner Farbe, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit schön violetter Färbung.

Mit Stärkmehl bildet das Jod eine eigenthümliche tiefblaue Verbindung, deren Farbe so intensiv ist, dass man die geringsten Spuren von freiem Jod damit auffinden kann, und man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Jodverbindungen nachzuweisen. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumjodid in Wasser mit dünnem Stärkekleister, so tritt keine Veränderung ein; auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser färbt sich die Flüssigkeit schön blau durch das vom Chlor in Freiheit gesetzte Jod; setzt man Ueberschuss von Chlor zu, so verschwindet die blaue Farbe wiederum, indem eine Verbindung von Chlor und Jod entsteht, welche Stärkmehl nicht färbt. Das Jod ist ein heftiges Gift; es wird, so wie auch einige seiner Verbindungen vielfach in der Medicin angewendet.

Jodwasserstoff: HJ.

Das Jod hat viel geringere Verwandtschaft zu Wasserstoff als Brom und Chlor; Jodwasserstoff wird am besten durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid erhalten, welche sich zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzen:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3JH + PO_3H_3.$$

Um es darzustellen, übergiesst man Phosphor mit Wasser und setzt Jod in kleinen Mengen hinzu. Die Verbindung ist ein farbloses Gas, das an der Luft stark raucht, sich durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 55° erstarrt, und sich sehr leicht in Wasser löst; eine Lösung, welche 57 Proc. Wasserstoffjodid enthält, siedet bei 127° ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, zersetzt sich allmälig bei Luftzutritt unter Ausscheidung von Jod; schneller geht diese Zersetzung durch oxidirende Körper, wie Salpetersäure, vor sich.

Oxide und Oxysäuren des Jods.

Jod löst sich in Alkalien auf; diese Lösungen haben keine bleichenden Eigenschaften wie Chlorkalk, indem Jod keine demselben entsprechende Verbindung bildet, sondern bei dieser Reaction stets ein Jodat neben einem Jodid entsteht:

$$6\,J + 6\,KHO = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Bringt man Jod zu einer warmen Auflösung von Kaliumchlorat und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so findet eine stürmische Chlorentwickelung statt, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten schwer lösliches Kaliumjodat ab.

Jodsäure entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Jod und Wasser:

$$J + 3\,H_2O + 5\,Cl = HJO_3 + 5\,HCl,$$

sowie auch durch Oxidation des Jods mit warmer Salpetersäure. Jodsäure ist ein fester Körper, welcher in weissen Tafeln krystallisirt und auf 170° erhitzt sich zu Jodpentoxid, J_2O_5 (Jodsäureanhydrid), und Wasser zersetzt; das Jodpentoxid zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff.

Der Jodsäure sehr ähnlich ist die Perjodsäure, HJO_4, welche beim Erhitzen in Wasser und Jodheptoxid, J_2O_7, zerfällt.

Jod und Stickstoff.

Die drei Atome Wasserstoff im Ammoniak lassen sich ganz oder theilweise durch Jod ersetzen. Diese Verbindungen sind schwarze Pulver, welche die Eigenschaft haben im trocknen Zustande mit einem festen Körper berührt, oder häufig von selbst sich mit heftigem Knalle und unter Entwickelung von violetten Joddämpfen zu zersetzen. Man erhält dieselben bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod; um den reinen Jodstickstoff NJ_3 darzustellen, setzt man zu einer gesättigten Lösung von Jod in Alkohol die dreifache Menge concentrirter Ammoniaklösung, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$4\,NH_3 + 6\,J = NJ_3 + 3\,NH_4J.$$

JHO ist nur Diff. nicht bekannt.
Die für $JNaHO$ ist 2 Stöchiometrisch
besser wässrige O_2 gewählt und mitbest. Auf letztere
wird wenig Chromsäure geführt in $JHO\,O_3$ übergeführt
und dieses wird durch Kochen mit Kali
zu JHO und NHO_3
oder $ClHO_3$ + JO + eine kleine Menge
NHO_3 + JH_2O_3 + O umgesetzt durch Kochen mit
JKO_3 und V Stück JHO_3
JHO_3 bei 130° H_2O und gelbes $JHO_3\,J_2O_5$.
bei weiter Erhitzung J_2O_5 entstehend
JHO_3 geht in JH.
$JHO + JH_5 = J_6 + (H_2O)_6$
Es kommt O_2 gewählt und mitbest.

JHO_3
gibt $JNaO_3$ mit $NaHO$ erhitzt. und mit Kali
weiter $JNaO$ [illegible] JHO_3 zu JHO_3

Fluor.

Atomgewicht 19 = Fl.

Fluor kommt mit Metallen verbunden in vielen Mineralien vor. Die wichtigsten sind Flussspath oder Calciumfluorid, $CaFl_2$, der in Würfeln krystallisirt und besonders schön in Derbyshire in England gefunden wird, und Kryolith, $3NaFl, AlFl_3$, der in grossen Massen in Grönland vorkommt; Fluorverbindungen finden sich auch in kleiner Menge im Thier- und Pflanzenreich; sie sind z. B. in den Zähnen enthalten. Das Fluor ist im freien Zustande noch so gut wie unbekannt; die Schwierigkeit, dasselbe zu isoliren, beruht darauf, dass es zu den meisten Elementen eine sehr grosse Verwandtschaft hat; besonders hat es grosse Neigung, sich mit Wasserstoff zu vereinigen und lässt sich deshalb nicht auf die Weise wie Chlor isoliren. Durch Einwirkung von trocknem Jod auf reines Silberfluorid hat man ein farbloses Gas erhalten, welches Glas nicht angreift und mit Aetzkali in Berührung Kaliumfluorid und Wasserstoffdioxid bildet. Dasselbe scheint reines Fluor gewesen zu sein:

$$2Fl + 2KOH = 2KFl + H_2O_2.$$

Fluorwasserstoff: FlH.

Erhitzt man feingepulvertes Calciumfluorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich farbloses Fluorwasserstoffgas und Calciumsulfat bleibt zurück:

$$Ca\begin{cases}Fl\\Fl\end{cases} + H_2SO_4 = 2FlH + CaSO_4.$$

Die Darstellung muss in einer Retorte von Blei oder Platin geschehen, da Glasgefässe angegriffen werden. Die gasförmige Verbindung verdichtet sich bei starkem Abkühlen zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, welche höchst ätzend ist und auf der Haut schmerzhafte Wunden und Geschwüre erzeugt; ähnlich wirkt der Dampf, weshalb man beim Arbeiten mit diesem Körper sehr vorsichtig sein muss. Fluorwasserstoff ist sehr löslich in Wasser und verbindet sich damit unter Erwärmen; die stark saure Lösung, die gewöhnlich Flusssäure genannt wird, bewahrt man am besten in Flaschen von Guttapercha auf. Die merkwürdigste Eigenschaft dieser Verbindung

ist ihre Wirkung auf Glas, welches durch dieselbe angefressen oder geätzt wird, und es beruht dies auf der Neigung des Fluors, sich mit Silicium (einem Hauptbestandtheil des Glases) zu einer gasförmigen Verbindung zu vereinigen. Man benutzt deshalb die gasförmige Säure sowohl, wie die wässerige Lösung, um Glas zu ätzen. Dasselbe wird mit einer dünnen Lage von Wachs oder Aetzgrund überzogen, die zu ätzenden Stellen werden mit einem Stahlstifte eingravirt und dann der Wirkung der Säure ausgesetzt.

Auf dieselbe Weise lassen sich Fluorverbindungen leicht nachweisen, indem man dieselben in einem Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt und die Dämpfe auf eine Glasplatte einwirken lässt, die mit Wachs überzogen ist, in das man Schriftzüge eingravirt hat.

Die vier im Vorhergehenden abgehandelten Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich chemisch ausserordentlich ähnlich verhalten, und von allen anderen Elementen dadurch unterscheiden, dass sie mit Wasserstoff gasförmige Verbindungen bilden, welche starke Säuren sind, und welche im Molecül 1 Atom oder 1 Volum des gasförmigen Elementes verbunden mit 1 Atom oder 1 Volum Wasserstoff enthalten. Je grösser diese Verwandtschaft zu Wasserstoff ist, um so kleiner ist die Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Oxide oder Oxysäuren des Fluors konnten bis jetzt nicht dargestellt werden; die des Chlors werden von Brom und Jod zersetzt, während umgekehrt Chlor diese Elemente aus ihren Wasserstoffverbindungen abscheidet.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Elemente ändern sich mit dem Atomgewichte; je höher dasselbe, um so höher ist der Siedepunkt und Schmelzpunkt, um so grösser das specifische Gewicht und um so dunkler die Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Chlor ein Gas, Brom eine Flüssigkeit und Jod ein fester Körper; das flüssige Chlor ist eine gelbe durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,33; Brom ist nur in dünnen Schichten durchscheinend und hat das specifische Gewicht 2,97, während das geschmolzene Jod undurchsichtig ist und sein specifisches Gewicht 4,95 beträgt.

Das Atomgewicht und daher auch die Dampfdichte des Broms

Nu Fl + FCH = Nu FC
H FC

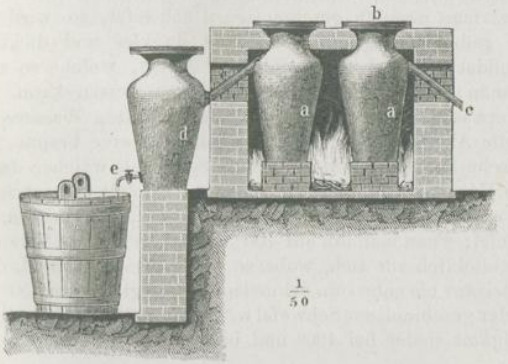
ist nahe das Mittel von denen von Chlor und Jod $\frac{35.5 + 127}{2}$ = 81,25 (anstatt 80), und in allen seinen Eigenschaften steht es halbwegs zwischen Chlor und Jod.

Schwefel.

Atomgewicht 32 = S. Dichte des Dampfes = 32.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich im freien Zustande in der Nähe von thätigen, sowie erloschenen Vulcanen, in Europa namentlich in Sicilien und Island. In Verbindung mit Metallen bildet er viele der wichtigsten Erze, wie Bleiglanz PbS, Zinkblende ZnS, Eisenkies FeS_2, Kupferkies Cu_2S, Fe_2S_3 u. s. w. Mit Sauerstoff und Metallen vereinigt bildet er eine Classe von Salzen, welche Sulfate oder schwefelsaure Salze genannt werden, und von denen einige häufig als Mineralien vorkommen, wie Gyps oder Calciumsulfat $SO_4Ca + 2H_2O$, Schwerspath oder Bariumsulfat SO_4Ba, Glaubersalz oder Natriumsulfat, $SO_4Na_2 + 10H_2O$ u. s. w. Der natürlich vorkommende Schwefel enthält gewöhnlich mineralische Beimengungen; er wird zur Reinigung in Thongefässen zum Sieden erhitzt, und der Dampf in ähnlichen Töpfen, welche ausserhalb des Ofens stehen, verdichtet (Fig. 27). Dieser Roh-

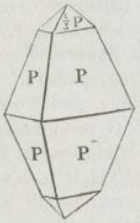
Fig. 27.



schwefel wird gewöhnlich noch einer zweiten Reinigung unterworfen oder raffinirt, indem man ihn in gusseisernen Kesseln destillirt und den Dampf in eine grosse gemauerte Kammer leitet, wo er sich durch schnelle Abkühlung in dem grossen Luftraume anfangs als ein feines krystallinisches Pulver, Schwefelblumen genannt, niederschlägt; ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt. Die Kammer erwärmt sich nach und nach und flüssiger Schwefel sammelt sich auf dem Boden an; derselbe wird in hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel.

Der gediegene Schwefel ist gelb, durchscheinend, spröde und findet sich häufig in wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören (Fig. 28); er hat das specifische Gewicht 2,07 und schmilzt bei 115° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so scheiden sich beim Festwerden lange prismatische Krystalle von glänzend bernsteingelber Farbe aus, welche dem monoklinischen System angehören, biegsam sind und das specifische Gewicht 1,98 besitzen. Diese Modification des Schwefels ist nicht beständig; nach einigen Tagen werden die Krystalle undurchsichtig und spröde und bestehen nun aus einem Haufwerk von kleinen rhombischen Krystallen. Schwefel ist also dimorph; derselbe lässt sich aber noch in dritter allotropischer Form erhalten. Erhitzt man nämlich geschmolzenen Schwefel, so wird die anfangs gelbe, bewegliche Flüssigkeit dunkler und dickflüssiger und bildet bei 230° eine rothbraune Masse, welche so zähe ist, dass man sie aus dem Gefäss kaum ausgiessen kann. Bringt man etwas davon in eine grosse Menge kalten Wassers, so dass schnelle Abkühlung erfolgt, so erhält man eine braune, weiche, elastische Substanz, den amorphen Schwefel, welcher das specifische Gewicht 1,96 hat. Derselbe verwandelt sich nach kurzer Zeit, oft einigen Stunden wieder in gewöhnlichen spröden, gelben Schwefel; wenn man ihn auf 100° erhitzt, geht diese Veränderung augenblicklich vor sich, wobei so viel Wärme frei wird, dass die Temperatur bis nahe zum Schmelzpunkt steigt. Ueber 250° erhitzt, wird der geschmolzene Schwefel wieder dünnflüssig; die rothbraune Flüssigkeit siedet bei 490° und bildet einen rothbraunen Dampf.

Fig. 28.



Dithionsäure

$(SO_2)_2 + MnO_2 = S_2MnO_6$

Tetrathionsäure

$(S_2NaO_3)_2 + J_2 = S_4Na_2O_6 + 2(NaJ)$

Pentathionsäure

$H_2S + SCl_2 =$

Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl; aus diesen Lösungen scheidet er sich beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche dieselbe Form besitzen, wie der natürlich vorkommende Schwefel. Der amorphe Schwefel ist, auch nachdem er festgeworden ist, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; die Schwefelblumen sind ein Gemisch von solchem unlöslichen und von rhombischem Schwefel. Erhitzt man Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid, ein Gas, das einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch besitzt; er geht ferner directe Verbindung ein mit den Elementen der Chlorgruppe, mit Kohlenstoff und der Mehrzahl der einfachen Körper; viele Metalle verbrennen in Schwefeldampf ähnlich wie in Sauerstoffgas, und bilden Sulfide.

Oxide und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel bildet mit Sauerstoff zwei Oxide: Schwefeldioxid, SO_2, und Schwefeltrioxid, SO_3; beide vereinigen sich mit einem Molecül Wasser, wodurch H_2SO_3, Wasserstoffsulfit oder schweflige Säure, und H_2SO_4, Wasserstoffsulfat oder Schwefelsäure entstehen; ausser diesen bildet der Schwefel noch fünf andere Oxysäuren, deren entsprechenden Oxide unbekannt sind. Letztere Säuren sind von geringer Wichtigkeit und im freien Zustand äusserst unbeständig, dieselben bilden aber durch Ersetzung von Wasserstoff durch Metalle wohl definirte Salze. Die Zusammensetzung dieser Oxysäuren ist die folgende:

Schweflige Säure . . .	$H_2S\ O_3$
Schwefelsäure	$H_2S\ O_4$
Unterschweflige Säure .	$H_2S_2O_3$
Dithionsäure *)	$H_2S_2O_6$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$.

Diese Verbindungen sind ein schönes Beispiel des Gesetzes der multiplen Proportionen.

---

*) Die vier letzten Verbindungen, die Polythionsäuren, haben ihren Namen von θεῖον, Schwefel, erhalten.

Schwefeldioxid SO_2.

Moleculargewicht 64. — Dichte 32.

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas, das den erstickenden Geruch des brennenden Schwefels besitzt, und das specifisch Gewicht 2,21 hat; 1 Raumtheil Wasser absorbirt bei 10^0 51,9 Vol., bei 20^0 36,22 Vol. Auf -10^0 abgekühlt verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -76^0 zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Anstatt durch Verbrennen von Schwefel stellt man das Schwefeldioxid gewöhnlich durch Erhitzen von Kupferfeilspänen mit concentrirter Schwefelsäure dar:

$$2 \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + Cu = SO_2 + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_2 + 2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

und fängt dasselbe wie Kohlensäure durch Verdrängung der Luft oder über Quecksilber auf; um es als Flüssigkeit zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas durch eine spiralförmig gewundene Röhre, welche mit einem Gemenge von Eis und Salz umgeben ist und sammelt die condensirte Flüssigkeit in einem kleinen Kölbchen, das in derselben Kältemischung steht. Hat sich eine hinlängliche Menge der Flüssigkeit angesammelt, so schmilzt man den Hals des Kölbchens zu und kann so das flüssige Oxid zu weiteren Versuchen aufbewahren. Der Luft ausgesetzt verdampft diese Flüssigkeit äusserst rasch, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass man leicht Quecksilber zum Erstarren bringen kann, wenn man dasselbe in ein dünnes Probirröhrchen bringt, dasselbe mit Baumwolle umwickelt, auf die man die flüssige Verbindung giesst, deren Verdampfung man durch Daraufblasen beschleunigt. Wenn Schwefel in Ueberschuss von Sauerstoff zu Dioxid verbrannt wird, so verändert sich das Volumen des Gases nicht; da aber die Dichte des Schwefeldioxides genau doppelt so gross als die des Sauerstoffs ist, so folgt daraus, dass es aus gleichen Gewichtstheilen von Sauerstoff und Schwefel besteht und dass 1 Raumtheil Schwefeldampf sich mit 2 Raumtheilen Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Schwefeldioxid vereinigen.

Schwefeldioxid bleicht mehrere organische Farbstoffe, wie die der Blumen; man benutzt es im Grossen zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Chlor zerstört werden; das Bleichen beruht darauf, dass Schwefeldioxid in Gegenwart von

Wasser durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure übergeht und der freiwerdende Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung eingeht. Hält man die durch gefärbte Früchte, wie Heidelbeeren, auf Leinenzeug verursachten Flecke angefeuchtet über die Dämpfe von brennendem Schwefel, so verschwinden dieselben, kommen aber der Luft ausgesetzt nach einiger Zeit wieder zum Vorschein, wenn man den gebleichten Farbstoff nicht durch Auswaschen entfernt, indem durch den Sauerstoff der Luft der mit dem Farbstoffe verbundene Wasserstoff wieder zu Wasser oxidirt wird. Die bleichende Wirkung dieser Verbindung ist reducirend, während die des Chlors oxidirend ist; man benutzt daher Schwefeldioxid, um in durch Chlor gebleichten Papierstoffen einen Ueberschuss desselben, der aufs Zeug zerstörend wirken würde, zu entfernen:

$$SO_2 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxids schmeckt sauer und röthet blaues Lackmus; dieselbe muss als eine Lösung von schwefliger Säure oder Hydrosulfit betrachtet werden, H_2SO_3, obgleich diese Verbindung nicht isolirt werden kann, indem die wässerige Lösung beim Abdampfen wieder in Wasser und Schwefeldioxid zerfällt; kühlt man dieselbe aber bis zu -5^0 ab, so scheiden sich Krystalle aus, welche die Formel $H_2SO_3 + 14H_2O$ haben.

Ersetzt man den Wasserstoff der schwefligen Säure durch Metalle, so erhält man eine Reihe von Salzen, welche Sulfite genannt werden; dieselben werden durch starke Säuren ähnlich den Carbonaten zersetzt unter Freiwerden von Schwefeldioxid:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2.$$

Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid: SO_3.

Moleculargewicht 80. — Dichte 40.

Leitet man ein Gemisch von Schwefeldioxid und Sauerstoff über erhitztes feinvertheiltes Platin (Platinschwamm), so verbinden sie sich zu Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid. Leichter lässt sich diese Verbindung erhalten, wenn man die sogenannte rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure in einer Glasretorte vorsichtig erhitzt und die Dämpfe in einer gut getrockneten Vorlage, welche man am besten mit einer Kältemischung umgiebt, auffängt.

Schwefeltrioxid bildet weisse, faserige, seidenglänzende

Krystalle, welche bei 29° schmelzen und bei 46° kochen; längere Zeit aufbewahrt erleiden sie eine Veränderung und werden dann erst auf 100° erhitzt flüssig. Dieselben haben keine Wirkung auf blaues Lackmuspapier und lassen sich wie Wachs kneten, ohne auf die Haut ätzend zu wirken. Leitet man den Dampf durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt derselbe in 2 Raumtheile Schwefeldioxid und 1 Raumtheil Sauerstoff. Diese Verbindung hat eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser, und verbindet sich damit zu Schwefelsäure, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, unter bedeutender Wärmeentwickelung und zischendem Geräusch, als ob ein glühender Körper abgelöscht würde. Das Schwefeltrioxid wird gewöhnlich Schwefelsäureanhydrid (d. h. Schwefelsäure minus Wasser) genannt; unter einem Anhydrid versteht man ein Oxid, das sich mit Wasser zu einer Säure umsetzt.

Schwefelsäure oder Dihydrosulfat: H_2SO_4.

Moleculargewicht 98.

Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuren; sie findet eine ausgebreitete Anwendung in Künsten und Gewerben und dient dem Chemiker als Mittel, fast alle anderen Säuren darzustellen, wie wir bei der Darstellung von Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. gesehen haben. Die Verwendung derselben ist eine so vielfache und bedeutende, dass allein in einem englischen Fabrikbezirke, dem von Südlancashire, wöchentlich mehr als 60000 Centner producirt werden.

Die Schwefelsäure ist schon lange bekannt und wurde früher in Deutschland, besonders in Nordhausen am Harze durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol (Eisensulfat) dargestellt, wobei ein Gemisch von Schwefelsäure und Schwefeltrioxid destillirt, welches den Namen rauchende Schwefelsäure führt, und welches besonders zum Auflösen von Indigo in der Färberei verwendet wird.

Eisenvitriol ist $FeSO_4 + 7H_2O$; beim Erhitzen verliert derselbe 6 Molecüle Wasser; das siebente entweicht erst bei einer Temperatur, wo das Salz selbst Zersetzung erleidet; zuerst entweichen viel Schwefeldioxid und verdünnte Schwefelsäure und zuletzt destillirt die rauchende Säure, während Eisensesquioxid zurückbleibt:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Die Methode, welche jetzt im Grossen zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt wird, gründet sich darauf, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxid sich unter Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxidirt; dies geschieht langsam, wenn eine solche Lösung der Luft ausgesetzt wird, schneller, wenn eine Verbindung gegenwärtig ist, welche leicht Sauerstoff abgiebt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure, Stickstofftetroxid und Stickstofftrioxid, welche dabei zu Stickoxid reducirt werden:

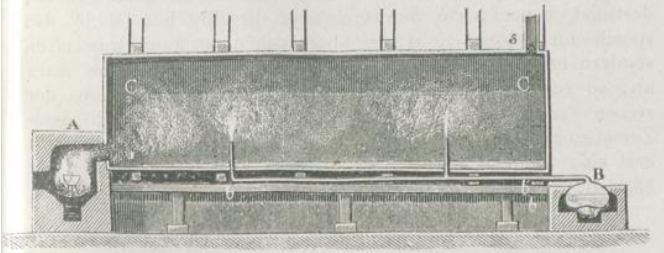
$$3\,SO_2 + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Stickoxid verbindet sich aber wieder mit Sauerstoff je nach dessen Menge zu Sticktrioxid, oder Sticktetroxid, welche wiederum mit Wasser und Schwefeldioxid unter Bildung von Schwefelsäure Stickoxid geben:

$$SO_2 + H_2O + N_2O_3 = H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Die Oxide des Stickstoffs spielen so die Rolle eines Sauerstoffträgers, und die Oxidation, welche unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs nur langsam stattfindet, geht in Gegenwart dieser Verbindungen rasch vor sich, und theoretisch sollte eine unendlich kleine Menge derselben eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sein. Um vermittelst dieser eigenthümlichen Reaction Schwefelsäure fabrikmässig darzustellen, wird Schwefel in einem Luftstrome verbrannt, oder Eisenkies oder Kupferkies werden in einem Rostofen erhitzt, wobei sich die Metalle oxidiren und Schwefeldioxid entweicht. Das Schwefeldioxid tritt mit Luft gemengt in grosse, innen mit Bleiplatten

Fig. 29.



ausgelegte Kammern, in welche zu gleicher Zeit aus einem Dampfkessel Dampf eingeblasen wird (Fig. 29). Die Salpeter-

säure erzeugt man entweder dadurch, dass man ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter durch den brennenden Schwefel erhitzt und die Dämpfe mit dem Schwefeldioxid in die Kammern eintreten lässt, oder man bringt in denselben flache, mit Salpetersäure gefüllte Gefässe an. Das dem Schwefelofen entgegengesetzte Ende der Kammern ist mit einem hohen Kamin in Verbindung, welcher den nöthigen Zug unterhält*); da hierdurch die Oxide des Stickstoffs theilweise mit fortgerissen werden, leitet man die entweichenden Gase erst durch einen hohen Bleicylinder, welcher mit Schwefelsäure befeuchtete Coaks enthält; die Schwefelsäure absorbirt die Stickstoffverbindungen und wird mit denselben beladen wieder in die Kammern gebracht. Auf dem Boden der Bleikammer sammelt sich verdünnte Schwefelsäure an, die sogenannte Kammersäure, welche das specifische Gewicht 1,6 hat. Dieselbe wird in Bleipfannen erhitzt, wobei Wasser entweicht, bis sie das specifische Gewicht 1,72 erreicht hat; diese Pfannensäure kann ohne weitere Concentration schon zu vielen Zwecken verwendet werden; um die concentrirte Säure darzustellen, muss das weitere Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift; es destillirt hierbei verdünnte Säure, die man in die Bleipfannen zurückbringt, und man setzt das Erhitzen fort, bis die rückständige Säure das specifische Gewicht 1,8 erlangt hat. Dieses im Handel unter dem Namen englische Schwefelsäure vorkommende Rohproduct ist noch nicht wasserfrei und enthält gewöhnlich Blei, Oxide des Stickstoffs und häufig auch Arsen. Um daraus reine Schwefelsäure zu erhalten, muss dieselbe destillirt werden; verdünnte Säure destillirt zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 338° gestiegen ist, destillirt concentrirte Schwefelsäure; dieselbe hat bei 0° das specifische Gewicht 1,854, ist aber noch nicht ganz wasserfrei, sondern enthält 98,5 Proc. H_2SO_4. Kühlt man dieselbe stark ab, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche aus der reinen Verbindung H_2SO_4 bestehen; dieselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sondern beim Erhitzen entweicht erst eine kleine Menge Schwefeltrioxid und dann destillirt bei 338° die 98,5 Proc. haltige Säure.

---

*) Fehlt es in der Bleikammer an Wasserdampf, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, $SO_2 \begin{cases} NO_2 \\ NH \end{cases}$, eine feste, in weissen Krystallen auftretende Verbindung, welche von Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickdioxid zerlegt wird.

200 g [illegible] in 50,0 [illegible]
[illegible] [illegible]

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Verwandtschaft zu Wasser und absorbirt sehr rasch den Wasserdampf der Luft, weshalb sie als Trockenmittel, besonders für Gase, häufige Verwendung findet. Mit Wasser mischt sich dieselbe unter starkem Erhitzen, und man darf beide Flüssigkeiten nur allmälig zusammenbringen, da sonst die Vereinigung mit explosionsähnlicher Heftigkeit vor sich gehen würde. Ein Molecül Schwefelsäure verbindet sich mit einem Molecül Wasser zu der Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$, welche bei $+ 7^0$ zu rhombischen Krystallen erstarrt. Auf der grossen Verwandtschaft, welche die concentrirte Säure zu Wasser hat, beruht, dass dieselbe vielen organischen Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff entzieht und damit Wasser bildet; hierauf beruht, wie schon früher erwähnt, die Darstellung von Kohlenoxid aus Oxalsäure und Ameisensäure und die von Aethylen aus Alkohol; aus demselben Grunde werden Holz und Zucker durch die concentrirte Säure verkohlt.

Leitet man den Dampf der Schwefelsäure über rothglühende Ziegelsteine, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser; man benutzt diese Zersetzung, um Sauerstoff auf billige Weise im Grossen darzustellen; das Gasgemisch wird durch Wasser geleitet, welches das Schwefeldioxid auflöst, das man in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure verwandeln kann, und reiner Sauerstoff entweicht.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. sie enthält 2 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle ersetzt werden können; unter den Salzen der Schwefelsäure oder den Sulfaten zeichnen sich Bariumsulfat und Bleisulfat dadurch aus, dass sie in Wasser und Säuren unlöslich sind, und man benutzt deshalb lösliche Barium- oder Bleisalze, um die Gegenwart von Schwefelsäure oder von einem Sulfat in einer Flüssigkeit nachzuweisen; giesst man z. B. in höchst verdünnte Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von Bariumchlorid, so entsteht augenblicklich eine weisse Trübung, indem durch doppelte Zersetzung Wasserstoffchlorid und unlösliches Bariumsulfat entstehen:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = 2\,HCl + BaSO_4.$$

Unterschweflige Säure oder Hydrohyposulfit: $H_2S_2O_3$.

Kocht man eine Lösung von Natriumsulfit mit Schwefelblumen oder leitet man Schwefeldioxid in eine Lösung von Natriumsulfit, so erhält man Natriumhyposulfit (unterschwefligsaures Natron), ein Salz, welches in der Photographie zum Fixiren

der Bilder gebraucht wird, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Bringt man eine stärkere Säure zu einer Lösung dieser Verbindung, so wird unterschweflige Säure frei; dieselbe zersetzt sich nach wenigen Augenblicken in Schwefel, der sich als feines Pulver ausscheidet, und in schweflige Säure:

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3.$$

Schwefeldioxid verbindet sich nicht nur direct mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, sondern auch mit Chlor und bildet die Verbindung SO_2Cl_2. Ebenso wie sich Schwefeltrioxid mit einem Molecül Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, verbindet es sich auch mit einem Molecül Chlorwasserstoff zu SO_3HCl. Diese Verbindungen sind deshalb von Interesse, da sie auch aus der Schwefelsäure durch eine Reaction entstehen, welche für viele Körper gültig ist, die man, wie die Säuren, als Wasser betrachten kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch eine Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical, vertreten ist. Bringt man Wasser mit einer Verbindung von Chlor und Phosphor, dem Phosphorpentachlorid, PCl_5, zusammen, so entstehen Wasserstoffchlorid und Phosphoroxichlorid:

$$H_2O + PCl_5 = 2HCl + POCl_3.$$

Lässt man Phosphorpentachlorid auf concentrirte Schwefelsäure einwirken, so geht die Reaction in zwei Stadien vor sich:

1. $H_2SO_4 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + HClSO_3.$
2. $HClSO_3 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + Cl_2SO_2.$

Der Vorgang ist also, dass der Schwefelsäure bei jeder Reaction 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff entzogen wird und dafür Chlor eintritt; die Atomgruppe OH wird demnach durch Chlor ersetzt. Wir können aber die Schwefelsäure auffassen als 2 Molecüle Wasser, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die Gruppe SO_2 ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} \qquad SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Nach der letzteren Schreibweise, die für Darstellung vieler Reactionen grosse Vorzüge bietet, lassen sich die von dem Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid abgeleiteten Verbindungen leicht übersichtlich zusammenstellen:

SO_2	$SO_2\left\{O\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Schwefeldioxid	Schwefeltrioxid	Schweflige Säure	Schwefelsäure
$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$
Unterschweflige Säure	Chlorhydrosulfat	Sulfurylchlorid	Bleikammerkrystalle.

Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff oder Hydrosulfid: H_2S. — Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Hydrodisulfid: H_2S_2. — Moleculargewicht 66.

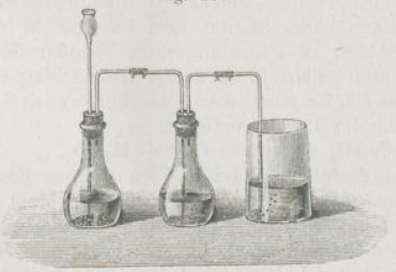
1. Schwefelwasserstoff oder Hydrosulfid: H_2S.

Schwefel verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff; man kann aber in vielen Metallsulfiden das Metall durch Wasserstoff ersetzen; bringt man zu Eisensulfid verdünnte Schwefelsäure, so erhält man Eisensulfat und Schwefelwasserstoff:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Zur Darstellung dieses Gases benutzt man einen Apparat wie ihn Fig. 30 darstellt. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses

Fig. 30.



Gas, welches stark und unangenehm nach faulen Eiern riecht (es ist in denselben enthalten). Angezündet verbrennt es mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid und Wasser; es ist giftig und

wirkt schon in kleiner Menge mit viel Luft verdünnt schädlich auf die Gesundheit. In Wasser ist es ziemlich löslich; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0^0 4,37 Raumtheile und bei 15^0 3,23 Raumtheile des Gases; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Verbindung. Auf — 74^0 abgekühlt oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 17 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche bei — 85^0 zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt. Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in vulcanischen Gasen und in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelquellen; es bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe, wie Eiweiss, und durch Desoxidation von Sulfaten in Gegenwart von faulender organischer Materie. Die Zusammensetzung des Gases lässt sich dadurch ermitteln, dass man dünnes Zinnblech (Stanniol) in einem gemessenen Volum erhitzt, wobei sich Zinnsulfid bildet und der Wasserstoff frei wird, welcher denselben Raum einnimmt wie das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Schwefelwasserstoff oder 34 Gewichtstheile bestehen demnach aus 2 Raumtheilen oder 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Schwefeldampf, dessen Gewicht 32 ist. Bringt man in das Gas einen Platindraht, welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt ist, so wird es ebenfalls in Schwefel, welcher sich niederschlägt, und in Wasserstoff zerlegt, und es lässt sich die Zusammensetzung auch auf diese Weise feststellen.

Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für Metalle, welche man damit in verschiedene Gruppen trennen kann. Leitet man das Gas in die Lösung eines Kupfersalzes, zu der man einige Tropfen Salzsäure gesetzt hat, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid, und das Kupfer wird, wenn man hinlänglich Gas einleitet, vollständig aus der Lösung entfernt:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Thut man dasselbe mit einer Lösung eines Eisensalzes, so tritt keine Veränderung ein; Eisensulfid kann nicht in Gegenwart einer Säure bestehen, wie wir bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffes gesehen haben; setzt man aber Alkali hinzu, so scheidet sich Eisensulfid aus, indem die freie Säure neutralisirt wird:

$$FeSO_4 + 2KOH + H_2S = FeS + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Wie das Kupfer verhalten sich einige andere Metalle, deren Sulfide von Säuren nicht angegriffen werden; eine zweite Gruppe

Liquor fumans Boylii:
$3\,SnCl_2 + 2\,NH_4Cl + pH_2O$ verwandelt
sich, $3\,Sn(NH_4)_2Cl_4$ wird in der Lösung
enthalten. Nichtigkeit, indem $SnNH_4 + O_3$ entsteht.

giebt, wie das Eisen, Sulfide, welche im Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden, und eine dritte Gruppe von Metallen bildet Sulfide, welche in Wasser löslich sind, und in deren Salzlösungen Schwefelwasserstoff demnach keinen Niederschlag erzeugt. Viele der unlöslichen Sulfide zeichnen sich durch charakteristische Färbungen aus, und Schwefelwasserstoff wird nicht bloss als Scheidungsmittel für diese drei Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle benutzt.

Wasserstoffdisulfid: H_2S_2.

Giesst man eine Lösung von Calciumdisulfid, CaS_2, tropfenweise in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich Wasserstoffdisulfid als schwere ölige Flüssigkeit aus:

$$CaS_2 + 2HCl = H_2S_2 + CaCl_2.$$

Diese Verbindung besitzt einen eigenthümlichen reizenden Geruch; bleicht organische Farbstoffe und zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, und schliesst sich in diesen Eigenschaften dem Wasserstoffdioxid an.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid: CS_2.

Moleculargewicht 76. — Dichte 38.

Wird Schwefeldampf über glühende Holzkohlen geleitet, so bildet sich eine flüchtige Verbindung CS_2, welche abgekühlt sich zu einer schweren farblosen Flüssigkeit verdichtet, die unlöslich in Wasser ist und sehr unangenehm riecht. Schwefelkohlenstoff siedet bei 43,3° und hat das specifische Gewicht 1,272; es ist sehr entzündlich; der Dampf entzündet sich schon mit Luft gemengt bei 149° und verbrennt zu Kohlendioxid und Schwefeldioxid. Schwefelkohlenstoff ist ein vortreffliches Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk, Schwefel, Phosphor u. s. w. und wird technisch vielfach verwendet; wegen seiner Entzündlichkeit und Flüchtigkeit sowohl als wegen der giftigen Eigenschaften, welche er besitzt, muss er mit Vorsicht gebraucht werden.

Die Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Kohlenstoff haben grosse Analogie mit den Oxiden dieser Elemente nicht bloss in ihrer Zusammensetzung wie:

Wasser, H_2O	und	Wasserstoffsulfid, H_2S
Wasserstoffdioxid, H_2O_2	„	Wasserstoffdisulfid, H_2S_2
Kohlendioxid, CO_2	„	Kohlendisulfid, CS_2,

sondern auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie viel Uebereinstimmung, und dasselbe gilt für viele andere Oxide und Sulfide.

Schwefel verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe; leitet man Chlorgas über geschmolzenen Schwefel, so bilden sich die Verbindungen Cl_2S_2 und Cl_2S; beide sind flüssig; die erstere kocht bei 138° und die zweite bei 64°.

Selen*).

Atomgewicht 79,5 = Se. — Dichte des Dampfes 79,5.

Selen ist ein seltenes Element, welches grosse Aehnlichkeit mit Schwefel hat und im freien Zustande sowohl als mit Metallen verbunden, besonders als Bleiselenid, $PbSe_2$, vorkommt; es wurde von Berzelius entdeckt, der es in schwedischen Eisenkiesen auffand. Wie Schwefel existirt es in verschiedenen allotropischen Formen; wird geschmolzenes Selen rasch erkaltet, so bildet es eine dunkelbraune, glasige Masse, welche in dünnen Schichten roth durchscheinend ist und einen muscheligen Bruch hat; bei sehr langsamem Erkalten wird es krystallinisch und bleigrau metallisch glänzend; aus Kohlendisulfid krystallisirt es in monoklinischen Prismen; im feinvertheilten Zustand, wie es sich aus manchen Verbindungen ausscheidet, erscheint es als ein ziegelrothes Pulver. Es schmilzt bei 217°, geräth etwas unter Rothglühhitze zum Sieden und bildet einen dunkelgelben Dampf. An der Luft verbrennt es mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, der an faulen Kohl erinnert, und welcher einem noch nicht näher untersuchten Oxide angehört.

---

*) Von Σελήνη, der Mond.

Die Flammen und Rückstände von Ganz.
mit HCl gekocht, wobei in Lösung entgeht [illegible]
in der H_2O_2 geht. Die Flammenstoffe in
einer Flasche d. Schwefel

$$4\,H_2O_2 + (HO)_2 = (O)_2 + H_2O + 3\,H_2O_2$$

geht auf feuchtem Wege HO_2 über.

Das Wasserstoffhyperoxyd in Form einer Lösung in der Menge auf ihre Wirkung abwechselnd Tellure [illegible] [illegible] [illegible] [illegible].

Selendioxid, SO_2, entsteht durch Verbrennen von Selen in Luft oder Sauerstoff und bildet weisse Krystalle; dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Selen mit Salpetersäure behandelt. Selendioxid löst sich in Wasser zu seleniger Säure, H_2SeO_3, welche eine den Sulfiten sehr ähnliche Reihe von Salzen, die Selenite, bildet. Leitet man Schwefeldioxid in eine wässerige Lösung von seleniger Säure, so bildet sich Schwefelsäure, und Selen wird als rothes Pulver ausgeschieden:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Selensäure oder Dihydroselenat, H_2SeO_4, wird erhalten, wenn man ein selenigsaures Salz mit Salpeter schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser löst und die Lösung eines Bleisalzes hinzusetzt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von Bleiselenat, welcher in Wasser unlöslich ist. Schwefelwasserstoff zersetzt dasselbe und giebt Selensäure und Bleisulfid. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem unlöslichen Bleisulfid ab, verdampft und erhält so die Selensäure als eine der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Selendioxid, Sauerstoff und Wasser zerfällt; die Salze derselben, die Selenate, haben die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sulfaten.

Selenwasserstoff: H_2Se. Dieses Gas wird ähnlich dem Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Selenid erhalten; es ist farblos, brennbar, besitzt einen sehr widerlichen Geruch und ist giftig. Aus Lösungen vieler Metallsalze fällt es in Wasser unlösliche Selenide.

Tellur*).

Atomgewicht 129 = Te. — Dichte des Dampfes 129.

Dieses seltene Element findet sich sowohl im freien Zustande als mit Metallen, Gold, Silber, Blei u. s. w., verbunden besonders in Siebenbürgen. Es ist silberweiss, metallglänzend, hat das specifische Gewicht 6,25, schmilzt gegen 500° und kann bei Weissglühhitze in einem Wasserstoffstrome verflüchtigt werden. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu

*) Von *Tellus*, die Erde.

Tellurdioxid, TeO_2, ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich in Wasser zu telluriger Säure löst, H_2TeO_3, der eine Reihe von Salzen, die Tellurite genannt werden, entsprechen. Schmilzt man Tellur oder ein Tellurit mit Salpeter, so entsteht Kaliumtellurat, K_2TeO_4. Die Tellursäure, welche man daraus darstellen kann, bildet grosse, wasserhaltige Krystalle, $H_2TeO_4 + 2H_2O$, die an der Luft das Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver von wasserfreier Tellursäure zerfallen, welches beim Erhitzen in Tellurtrioxid, TeO_3, und Wasser zerfällt. Tellurwasserstoff, TeH_2, ist ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung von Säuren auf Eisentellurid entsteht, wie Schwefelwasserstoff riecht und ein demselben ganz analoges Verhalten gegen Metallsalze zeigt.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe von Elementen, welche sich dadurch charakterisirt, dass 1 Atom eines jeden der Glieder sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt, die Verbindungen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te bildend.

Die drei letzten Elemente zeigen dieselbe Abstufung in ihren physikalischen Eigenschaften wie Chlor, Brom und Jod. Das Mittel der Atomgewichte von Schwefel und Tellur ist nahezu gleich dem Atomgewichte des Selens, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, wie specifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt, die Mitte zwischen den beiden anderen hält.

Silicium (Kiesel).

Atomgewicht: 28 = Si.

Das Silicium ist das nächst dem Sauerstoffe am häufigsten vorkommende Element und bildet einen der Hauptbestandtheile der Erdkruste. Es findet sich nicht im freien Zustande, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde, Siliciumdioxid, SiO_2, welches im reinen Zustande als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein und als Gemengtheil vieler Felsarten auftritt, und welches mit Metalloxiden (dem Kohlendioxid ähnlich) eine Reihe von Salzen, Silicate genannt, bildet, welche den Hauptbestandtheil

Selbst es auch also in der gleichfalls mit O [illegible]

$FeOH_2O_2$ [illegible] [illegible] [illegible]

Fe oder [illegible] [illegible].

[illegible]

[illegible]

vieler Felsarten, besonders der krystallinischen Gesteine ausmachen.

Um reines Silicium darzustellen erhitzt man Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6, mit Natrium oder Kalium:

$$K_2SiFl_6 + 4K = 6KFl + Si.$$

Es findet eine heftige Reaction statt; nach dem Erkalten bringt man die Masse in Wasser, welches das Kaliumfluorid auflöst und Silicum in Form eines amorphen braunen Pulvers zurücklässt, welches an der Luft erhitzt zu Siliciumdioxid verbrennt. Erhitzt man es unter Luftabschluss zum starken Glühen, so wird es dichter und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. Setzt man bei Darstellung des Siliciums der Masse Zink zu, so löst sich das erstere in dem geschmolzenen Metall und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus, die man durch Behandeln mit verdünnten Säuren leicht vom Zink trennen kann. Krystallisirtes Silicium bildet glänzend stahlgraue Krystalle, welche Glas ritzen, das specifische Gewicht 2,49 haben, und welche bei einer Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkte von Gusseisen und dem von Stahl liegt, schmelzen.

Siliciumdioxid oder Kieselerde, SiO_2.

Moleculargewicht 60.

Die Kieselerde ist in der Natur sehr verbreitet und als Mineral unter dem Namen Quarz bekannt, welcher in hexagonalen Krystallen auftritt und sich in mehrfachen Abänderungen findet (Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein u. s. w.). Siliciumdioxid bildet ferner den Hauptbestandtheil des Sandsteines, des Quarzsandes u. s. w. Die krystallisirte Kieselerde hat das specifische Gewicht 2,6, ist unlöslich in Wasser und allen Säuren, mit Ausnahme von Fluorwasserstoff, und schmilzt nur im Knallgasgebläse zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Mischt man feingepulverten Quarz oder weissen Sand mit dem vierfachen Gewichte von Natriumcarbonat und erhitzt das Gemisch zum heftigen Glühen, so schmilzt es unter Entweichen von Kohlendioxid zu einer glasartigen Masse von Natriumsilicat, welche im kochenden Wasser löslich ist (Wasserglas); setzt man Chlorwasserstoff zu dieser Lösung, so wird Kieselsäure oder Hydrosilicat, H_4SiO_4, frei, welches sich zum Theil als gallertartige Masse ausscheidet, zum Theil in Wasser gelöst bleibt. Bringt man diese Lösung in ein flaches Gefäss, dessen Boden

aus Pergamentpapier besteht und lässt dasselbe auf einer grossen Menge von Wasser schwimmen, so gehen Natriumchlorid und überschüssige Salzsäure in das äussere Wasser über und eine klare Lösung von reiner Kieselsäure bleibt zurück, welche man durch Eindampfen concentriren kann, bis der Gehalt von Kieselsäure auf 14 Procent gestiegen ist. Diese Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Man bezeichnet diese Trennung mit dem Namen Dialyse; dieselbe beruht darauf, dass das Pergamentpapier alle in Lösung befindlichen krystallinischen Verbindungen (Krystalloïde) durchlässt, amorphen, gallertartigen Körpern (Colloïde), wie Gummi, Leim u. s. w., den Durchgang aber nicht gestattet. Die gallertartige Kieselsäure hinterlässt beim Trocknen ein feines, weisses Pulver von amorphem Siliciumdioxid, welches in Wasser unlöslich ist und das specifische Gewicht 2,3 hat. Künstlich dargestellte Silicate finden eine ausgebreitete Anwendung; die wichtigsten derselben sind Wasserglas, Glas, Porcellan u. s. w.

Siliciumwasserstoff, SiH_4, bildet sich, wenn Siliciummagnesium mit Salzsäure behandelt wird; es ist ein farbloses Gas, das an der Luft sich von selbst entzündet und mit weisser Flamme zu Wasser und Siliciumdioxid verbrennt, welches letztere sich in ringförmigen Nebeln abscheidet.

Siliciumchlorid: $SiCl_4$.

Diese Verbindung entsteht, wenn Silicium in Chlorgas erhitzt wird; man stellt sie gewöhnlich dar, indem man trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemisch von feinvertheiltem Siliciumdioxid und Holzkohle leitet; Chlor wirkt auf Siliciumdioxid allein nicht ein, aber in Gegenwart von Kohlenstoff bildet sich Siliciumchlorid und Kohlenoxid:

$$SiO_2 + Cl_4 + C_2 = SiCl_4 + 2\,CO.$$

Der Apparat Fig. 31 dient zur Darstellung dieser Verbindung; das Chlorgas wird durch Schwefelsäure geleitet, um es vollständig zu trocknen, und kommt dann in der Porcellanröhre, die in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt ist, mit dem Gemenge von Siliciumdioxid und Kohle in Berührung; das gebildete Siliciumchlorid verflüchtigt sich und wird in der gekühlten Uförmigen Röhre condensirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 59° siedet und das specifische Gewicht 1,52 hat.

Zerfällt Si $H_2 O_3$ ~~nicht~~ beständig.
Schon bei 100° verdampft $H_2 O$ in Wasserdampf
Silbr.

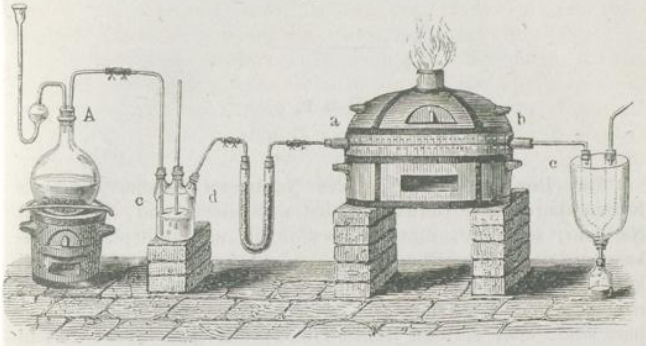
Si $Na_2 O_3$.
Durch Zusammenschmelzen entsteht.
Si $Na_2 O_3$ (Si $Cr_2 O_3$ = Chromoxyd
Si $Zn_2 O_3$ Zinkoxyd – Si $Mn_2 O_3$.
Si $Cr O_3$ Wolframsäure – Si $W_2 O_3$
Weiche Zusammensetzung. Abgeleitet von Si $W_{12} O_6$.
Si $Alg Ca O_6$. Augit
Si $2K Al O_6$. Leucit.
Feuer Schmelzflüsse.
Si $K Al O_4$ } Orthoklas
Si O_4 }

Si in einem Strome H_2 Chlorwasserstoff bildet sich $H_2 O$, Si $H Cl_3$.
Silicium schmilzt mit Metall Na
Kieselsäure zusammengeschmolzen entsteht Si $Na_2 O_3$
Silicium verwandelt sich sehr leicht
Lösung gegen Silicium zu Metall.
Silicium Magn. wird als Nebenprodukt
bei der Darstellung von Si diamant erhalten

Von Wasser wird es zu Wasserstoffchlorid und Kieselsäure zersetzt:

$$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl.$$

Fig. 31.



Siliciumfluorid: $SiFl_4$.

Dieses Gas bildet sich, wenn Wasserstofffluorid mit Siliciumdioxid oder einem Silicat in Berührung kommt, und auf dieser Reaction beruht es, dass Fluorwasserstoff Glas ätzt. Zur Darstellung erhitzt man gleiche Gewichtstheile von feingepulvertem Flussspath und weissem Sand mit 8 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure; es bildet sich erst Fluorwasserstoff, welcher dann auf die Kieselerde einwirkt:

$$1.\ CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl$$
$$2.\ 4HFl + SiO_2 = 2H_2O + SiFl_4.$$

Das gebildete Wasser wird von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten, und das Siliciumfluorid entweicht als ein farbloses Gas, welches weder brennbar ist noch Verbrennung unterhält und durch starke Abkühlung oder unter Druck sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet; es muss über Quecksilber aufgefangen werden, da es sich mit Wasser augenblicklich zersetzt unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure und einer eigenthümlichen Säure, welche Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6, genannt wird:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = 2H_2SiFl_6 + H_4SiO_4.$$

2 H_2O 4 i. P.

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer; beim Eindampfen tritt Zersetzung ein, wobei Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid entweichen. Kieselfluorkalium und Kieselfluorbarium sind unlöslich in Wasser; hierauf beruht die Anwendung der Säure zur Darstellung von Chlorsäure und als Scheidungsmittel.

Bor.

Atomgewicht 11 = B.

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure und als Natriumborat oder Borax. Erhitzt man Bortrioxid, B_2O_3, mit Natrium, so erhält man reines Bor als ein amorphes, grünbraunes Pulver; dasselbe löst sich in geschmolzenem Aluminium auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in beinahe farblosen octaëdrischen Krystallen aus, welche diamantglänzend und so hart sind, dass sie den Rubin ritzen; das specifische Gewicht derselben ist 2,68. In einigen dieser Krystalle hat man einen Gehalt an Kohlenstoff gefunden, welcher in der Form von Diamant darin enthalten sein muss, so dass Kohlenstoff in der Diamantmodification künstlich erzeugt worden ist.

Bor verbrennt beim starken Erhitzen in Sauerstoff zu Bortrioxid und in Chlor zu Bortrichlorid; es ist eines der wenigen Elemente, die sich direct mit Stickstoff verbinden; bei Rothglühhitze absorbirt es dieses Gas unter Lichtentwickelung.

Borsäure: H_3BO_3.

Diese Verbindung kommt im freien Zustande in vulcanischen Kratern vor, auf der Insel Volcano in den Liparen, in Californien, besonders aber in den Maremmen von Toscana, wo aus alten vulcanischen Erdspalten fortwährend Ströme von Gasen und Wasserdampf ausströmen, welche *suffioni* genannt werden und in denen kleine Mengen von Borsäure enthalten sind, welche sich in den durch Condensation des Wasserdampfes gebildeten Lagunen verdichten. Diese Lösung wird concentrirt durch Eindampfen in flachen Gefässen, welche durch die heissen Dampfströme erwärmt werden, bis die Borsäure auskrystallisirt. Aus Toscana werden jährlich gegen 40000 Centner der rohen Säure in den Handel gebracht.

Borsäure $(B_2 O_3)_2$ $B_2 O_3$ (im Anhydrid).

Salpeter $B_2 O_3 (N_2 O)_3$ + S. (Nitrone.)

Dalton

Beim 56 u. 19° C. Lösung
bei Oberwasser mit 5 $H_2 O$. nicht gerinnt
bei 56° in unmischbare. Dann
mit 10 $H_2 O$. dit nicht gerinnt.

Dass aber fällbar mit L + dingt
f. bei den Stoffen in Wasser.

Sie Cfg BHO_2

$BaNa O_2$.

Borax: $Na_2 O (B_2 O_3)_2$

$\{ (BNa O_2)_2$
$\{ B_2 \quad O_3$

wie durch:

$\mathfrak{G}_2\ 1a\ \mathfrak{H}_7\ b_3$ oder $\mathfrak{H}\ a\ b_{14}$

und zwar $\mathfrak{G}_2\ 1a\ b_6$. so ganz bestimmt wenn

fein gezogen dieses wenn nicht

$$3(\mathfrak{G}_2\ 1a\ b_6) + 10\ b_2 = \mathfrak{G}_4 + \mathfrak{G}_2\ 1a_3\ b_8 + (CD)_{10}$$

Natriumborat findet sich als Mineral in Tibet und in Californien unter dem Namen Tinkal oder Borax. Um reine Borsäure darzustellen, zersetzt man eine heisse Lösung von Natriumborat mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich Borsäure krystallisirt aus, in Form von farblosen Blättchen, welche sich fettig anfühlen und wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; Borsäure löst sich in Weingeist, und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme; dieselbe Färbung ertheilt die Säure der Löthrohrflamme. Beim Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und schmilzt bei Rothgluth zu einer glasigen Masse von Bortrioxid oder Borsäureanhydrid, B_2O_3. Die Borsäure kann durch die grüne Flammenfärbung erkannt werden und daran, dass ihre Lösung gelbes Curcumapapier bräunt und Lackmuspapier schwach röthet. Die Alkalien haben ebenfalls die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von Alkalien veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte unverändert bleibt.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, es ist schwierig, allen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, und die meisten Salze müssen als Verbindungen von Borsäure mit Boraten betrachtet werden.

Bor verbindet sich mit Chlor zu Bortrichlorid, BCl_3, und mit Fluor zu Bortrifluorid, BFl_3; man stellt diese Verbindungen auf dieselbe Weise dar, wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, mit welchen sie grosse Aehnlichkeit zeigen, trotz der etwas verschiedenen chemischen Constitution. Das Bortrifluorid ist ein Gas, welches sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoff, $HBFl_4$, umsetzt.

Phosphor.

Atomgewicht 31 = P. — Dichte des Dampfes 62.

Der Phosphor kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern hauptsächlich als Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk) vor; im Mineralreich im Apatit und Phosphorit, in den Pflanzen vorzugsweise in den Samen; im Thierreiche

bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Kleine Mengen von Calciumphosphat finden sich in den ältesten krystallinischen Gesteinen, durch deren Verwitterung fruchtbarer Boden gebildet wird, aus welchem die Pflanzen es aufnehmen, und von den Pflanzen gelangt es in das Thierreich; Phosphor ist ferner ein nothwendiger Bestandtheil des Gehirns und Rückenmarks. Der Phosphor wurde 1669 zufällig von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn aus Urin darstellte, welcher immer Phosphate enthält; aber erst 1769 zeigte Scheele, dass dieses Element in den Knochen enthalten ist, und untersuchte die Eigenschaften desselben genauer.

Zur Darstellung des Phosphors werden 3 Theile Knochenasche mit 2 Theilen Schwefelsäure und 15 bis 20 Theilen Wasser gemischt; es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps) und eine Lösung von Calciumhydrophosphat (saurer phosphorsaurer Kalk), welche klar abgegossen wird. Man verdampft dieselbe zur Syrupsdicke, mengt sie innig mit Holzkohlenpulver, trocknet und erhitzt die trockne Masse in Thonretorten, deren Hals in Wasser taucht; die Hälfte des Phosphors wird frei, verflüchtigt sich und sammelt sich unter dem Wasser an; dabei entweicht Kohlenoxid und in der Retorte bleibt Calciumpyrophosphat zurück. Der so erhaltene rohe Phosphor wird gereinigt, indem man ihn unter Wasser schmilzt, die geschmolzene Masse durch Leder presst, um Kohletheilchen u. s. w. zurückzuhalten, und in Stangen gegossen in den Handel gebracht. Seine Hauptverwendung findet derselbe in der Anfertigung der Zündhölzer.

Phosphor ist ein schwachgelblicher, halbdurchsichtiger, fester Körper, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, in der Kälte spröde. Das specifische Gewicht ist 1,83; er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht bei 290° und bildet einen farblosen Dampf. An der Luft giebt er weisse Dämpfe aus, die einen eigenen knoblauchartigen Geruch haben und im Dunkeln leuchten (φῶς, Licht, φέρω, ich trage); der Phosphor oxidirt sich dabei zu phosphoriger Säure. An der Luft entzündet er sich, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorpentoxid, P_2O_5, diese Entzündung wird durch gelinde Reibung und selbst durch die Wärme der Hand herbeigeführt, weshalb man sehr vorsichtig damit umgehen muss und ihn am besten immer unter Wasser in Stücke schneidet. Wegen seiner leichten Oxidirbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden, in welchem er

[illegible] Phosphor [illegible] Phosphorsäure [illegible]
Licht

unlöslich ist; in Oelen löst er sich, besonders reichlich aber in Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in diamantglänzenden Krystallen des regelmässigen Systems.

Erhitzt man den gelben Phosphor mehrere Stunden auf 240° in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch darauf einwirkt (wie Kohlensäure oder Wasserstoff), so erleidet er eine merkwürdige Veränderung; er verwandelt sich in eine dunkelrothe, undurchsichtige Masse, welche genau so viel wiegt, als der angewandte gelbe Phosphor. Man nennt diese allotropische Modification rothen oder amorphen Phosphor. Der rothe Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, oxidirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 260°, bei welcher Temperatur er sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Das specifische Gewicht der amorphen Form ist 2,14.

Erhitzt man ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor in einer trocknen Glasröhre mit einer Spur Jod, so verbinden sich dieselben, das Phosphorjodid verflüchtigt sich und der überschüssige Phosphor wird dabei in die rothe Modification übergeführt.

Schmilzt man den amorphen Phosphor mit Blei in eine Glasröhre ein, und erhitzt dieselbe stark, so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in dunkel metallglänzenden Krystallen aus, die das specifische Gewicht 2,34 haben.

Phosphor bildet zwei Oxide, das Phosphortrioxid, P_2O_3, und das Phosphorpentoxid, P_2O_5.

Phosphortrioxid, P_2O_3, und Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Wenn Phosphor bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt er mit fahler Flamme zu Phosphortrioxid, einem weissen amorphen Pulver, welches sich an der Luft entzündet und sich mit Heftigkeit mit Wasser zu phosphoriger Säure oder Hydrophosphit, H_3PO_3, vereinigt. Diese Säure bildet sich ebenfalls, wenn Phosphor sich an feuchter Luft langsam oxidirt, und wenn Phosphortrichlorid mit Wasser zusammengebracht wird:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Wird diese Lösung verdampft, so entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich die phosphorige Säure in Krystallen aus; dieselbe ist zweibasisch, d. h. von den drei Wasserstoffatomen lassen sich nur zwei durch Metalle ersetzen und wie alle zwei basischen Säuren bildet dieselbe zwei Reihen von Salzen.

Phosphorpentoxid oder Phosphorsäureanhydrid: P_2O_5.

Dieses Oxid, welches immer entsteht, wenn Phosphor in überschüssigem Sauerstoff verbrennt, ist ein weisses, leichtes, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigt und in einer Probirröhre sublimirt werden kann. Um dasselbe darzustellen, verbrennt man Phosphorstückchen in einer kleinen Metallschale, die in die Mitte eines grossen trocknen Glasballons aufgehängt ist, und bläst mittelst eines Blasebalges Luft ein; das weisse Pulver fällt zu Boden und lässt sich, wenn die Operation beendigt ist, leicht herausschütteln. Phosphorpentoxid ist äusserst hygroskopisch, d. h. es zieht mit grosser Begierde den Wasserdampf der Luft an und zerfliesst zu Phosphorsäure, H_3PO_4, weshalb es als vortreffliches Trockenmittel für Gase häufig im Laboratorium Verwendung findet.

Dreibasische Phosphorsäure oder Trihydrophosphat: H_3PO_4.

Phosphorpentoxid löst sich in Wasser unter starker Erwärmung und mit zischendem Geräusch auf; kocht man diese Lösung, so enthält sie Phosphorsäure, welche beim Eindampfen zur Syrupsdicke und Erkalten in zerfliesslichen Krystallen erhalten wird:

$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird; derselbe löst sich allmälig unter Entwickelung rother Dämpfe, aus den Oxiden des Stickstoffs bestehend, auf. Kocht man diese Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure und eine farblose Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück. Das entsprechende Calciumsalz, $Ca_3\left\{\begin{matrix}PO_4\\PO_4\end{matrix}\right.$, welches in der Knochenasche und verschiedenen Mineralien vorkommt, bildet die Hauptquelle für alle Phosphorverbindungen. Behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure, dampft die erhaltene Lösung

Metaphosphor. und [illegible] gestreift [illegible]

[illegible]

ein und wiederholt diese Operation verschiedene Male, so scheidet sich nach und nach alles Calcium in Form von Gyps aus und man erhält eine Lösung von Phosphorsäure; setzt man zu dieser Lösung Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und die Flüssigkeit enthält, sobald sie Lackmuspapier nicht mehr röthet, das Salz $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$, welches beim Eindampfen in grossen, wasserhellen Prismen krystallisirt; die Krystalle enthalten 12 Molecüle Krystallwasser, $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4 + 12H_2O$. Dieses Hydro-Dinatriumphosphat ist das unter dem Namen phosphorsaures Natron im Handel vorkommende Salz. Setzt man zu einer Lösung desselben Aetznatron, so erhält man beim Verdampfen kleine Nadeln von normalem Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Mischt man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats mit einer Lösung von Phosphorsäure, so bildet sich Dihydro-Natriumphosphat, $\left.\begin{matrix}H\\H\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$ (saures phosphorsaures Natron oder Natriumsuperphosphat). Man kann also in der dreibasischen Phosphorsäure ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Natrium ersetzen und erhält so die folgende Reihe von Phosphaten:

Trihydro-Phosphat	H_3PO_4
Dihydro-Natriumphosphat .	H_2NaPO_4
Hydro-Dinatriumphosphat .	HNa_2PO_4
Trinatriumphosphat	Na_3PO_4.

Man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen; das sogenannte Phosphorsalz, welches bei Löthrohrversuchen häufig gebraucht wird, ist z. B. $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$. Die dreibasische Phosphorsäure und deren Salze können leicht dadurch erkannt werden, dass ihre Lösungen mit einer Lösung von Silbernitrat zusammengebracht einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat, Ag_3PO_4, geben; mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat erzeugen dieselben einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonium- und Magnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$. Die kleinste Menge eines Phosphates kann leicht aufgefunden werden, wenn man die Lösung mit Salpetersäure und Ammonium-

molybdat erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag von Phosphormolybdänsäure bildet.

Pyrophosphorsäure oder Hydropyrophosphat: $H_4P_2O_7$.

Wird die dreibasische Phosphorsäure längere Zeit auf 210° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in eine krystallinische Masse von Pyrophosphorsäure:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Natriumpyrophosphat wird auf dieselbe Weise durch Glühen des gewöhnlichen Natriumphosphats erhalten:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure verwandelt sich in wässeriger Lösung nach kurzer Zeit wieder in dreibasische Phosphorsäure; die Salze dagegen sind beständiger und können leicht umkrystallisirt werden. Die Pyrophosphate geben mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, die vier Wasserstoffatome lassen sich ganz oder theilweise durch verschiedene Metalle ersetzen, das sogenannte saure Natriumpyrophosphat z. B. ist $Na_2H_2P_2O_7$.

Metaphosphorsäure oder Hydrometaphosphat: HPO_3.

Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse von Metaphosphorsäure zurück; dieselbe löst sich leicht in Wasser, verwandelt sich aber in dieser Lösung bald wieder in dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphate dagegen sind beständig in wässeriger Lösung. Natriummetaphosphat wird erhalten, wenn man Phosphorsalz zum Glühen erhitzt:

$$HNH_4NaPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Die Lösungen der Metaphosphate geben mit Calcium und Silbersalzen weisse, gallertartige Niederschläge, wodurch sie sich von den zwei vorhergehenden Classen von Phosphaten unterscheiden, welche pulverige Niederschläge erzeugen. Eine Lösung von Eiweiss wird von dreibasischer Phosphorsäure nicht verändert, von Metaphosphorsäure wird dieselbe coagulirt.

Die Phosphorsäure tritt also in drei verschiedenen Modificationen auf, oder vielmehr es existiren drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaf-

$C_4 + (K_2 O, HO)_3 + (NH_4)_2 \cdot CH_3 + (CH_3 NH_2 Cl)_2$

$C_2 Cl + (OH_2)_2 \cdot CH_3 + CH_3 NH_2$

$C_2 H_2$ ist [illegible] [illegible]

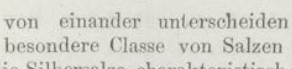
[illegible] der CH_3

$C_2 H_2$ [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] CH_3 [illegible] bei 180° [illegible] [illegible]

[illegible] der [illegible] mit

ten scharf von einander unterscheiden; eine jede derselben bildet eine besondere Classe von Salzen und unter diesen sind besonders die Silbersalze charakteristisch; bringt man dieselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich Silbersulfid und eine reine wässerige Lösung der Säure:



$$2\,Ag_3PO_4 + 3\,H_2S = 2\,H_3PO_4 + 3\,Ag_2S$$
$$Ag_4P_2O_7 + 2\,H_2S = H_4P_2O_7 + 2\,Ag_2S$$
$$2\,AgPO_3 + H_2S = 2\,HPO_3 + Ag_2S.$$

Unterphosphorige Säure oder Hydrohypophosphit: H_3PO_2.

Kocht man Kalkmilch oder eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt mit Phosphor, so erhält man eine Lösung von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entweicht; setzt man zu dem Baryumsalz Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches Baryumsulfat aus, und die Lösung enthält freie unterphosphorige Säure, H_3PO_2, welche durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt eine farblose, sehr saure syrupartige Flüssigkeit darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff; von den drei Atomen Wasserstoff lässt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbasische Säure.

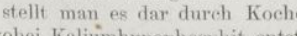
Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Wasserstoff bildet mit Phosphor drei Verbindungen: PH_3 ein Gas, P_2H_4 eine Flüssigkeit und P_4H_2 einen festen Körper.

Phosphorwasserstoff: PH_3.

Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Dieses Gas erhält man rein durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:



$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Farbloses Gas, das unangenehm wie faule Fische riecht. Gewöhnlich stellt man es dar durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge, wobei Kaliumhypophosphit entsteht:

unlöslich ist; in Oelen löst er sich, besonders reichlich aber in Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in diamantglänzenden Krystallen des regelmässigen Systems.

Erhitzt man den gelben Phosphor mehrere Stunden auf 240° in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch darauf einwirkt (wie Kohlensäure oder Wasserstoff), so erleidet er eine merkwürdige Veränderung; er verwandelt sich in eine dunkelrothe, undurchsichtige Masse, welche genau so viel wiegt, als der angewandte gelbe Phosphor. Man nennt diese allotropische Modification rothen oder amorphen Phosphor. Der rothe Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, oxidirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 260°, bei welcher Temperatur er sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Das specifische Gewicht der amorphen Form ist 2,14.

Erhitzt man ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor in einer trocknen Glasröhre mit einer Spur Jod, so verbinden sich dieselben, das Phosphorjodid verflüchtigt sich und der überschüssige Phosphor wird dabei in die rothe Modification übergeführt.

Schmilzt man den amorphen Phosphor mit Blei in eine Glasröhre ein, und erhitzt dieselbe stark, so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in dunkel metallglänzenden Krystallen aus, die das specifische Gewicht 2,34 haben.

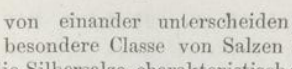
Phosphor bildet zwei Oxide, das Phosphortrioxid, P_2O_3, und das Phosphorpentoxid, P_2O_5.

Phosphortrioxid, P_2O_3, und Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Wenn Phosphor bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt er mit fahler Flamme zu Phosphortrioxid, einem weissen amorphen Pulver, welches sich an der Luft entzündet und sich mit Heftigkeit mit Wasser zu phosphoriger Säure oder Hydrophosphit, H_3PO_3, vereinigt. Diese Säure bildet sich ebenfalls, wenn Phosphor sich an feuchter Luft langsam oxidirt, und wenn Phosphortrichlorid mit Wasser zusammengebracht wird:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

ten scharf von einander unterscheiden; eine jede derselben bildet eine besondere Classe von Salzen und unter diesen sind besonders die Silbersalze charakteristisch; bringt man dieselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich Silbersulfid und eine reine wässerige Lösung der Säure:



$$2\,Ag_3PO_4 + 3\,H_2S = 2\,H_3PO_4 + 3\,Ag_2S$$
$$Ag_4P_2O_7 + 2\,H_2S = H_4P_2O_7 + 2\,Ag_2S$$
$$2\,AgPO_3 + H_2S = 2\,HPO_3 + Ag_2S.$$

Unterphosphorige Säure oder Hydrohypophosphit: H_3PO_2.

Kocht man Kalkmilch oder eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt mit Phosphor, so erhält man eine Lösung von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entweicht; setzt man zu dem Baryumsalz Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches Baryumsulfat aus, und die Lösung enthält freie unterphosphorige Säure, H_3PO_2, welche durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt eine farblose, sehr saure syrupartige Flüssigkeit darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff; von den drei Atomen Wasserstoff lässt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbasische Säure.

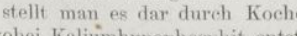
Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Wasserstoff bildet mit Phosphor drei Verbindungen: PH_3 ein Gas, P_2H_4 eine Flüssigkeit und P_4H_2 einen festen Körper.

Phosphorwasserstoff: PH_3.

Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Dieses Gas erhält man rein durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:



$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Farbloses Gas, das unangenehm wie faule Fische riecht. Gewöhnlich stellt man es dar durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge, wobei Kaliumhypophosphit entsteht:

$$3KHO + P_4 + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Jede Blase des so erhaltenen Gases entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Phosphorsäure, welche in Gestalt regelmässiger Nebelringe aufsteigt. Diese Selbstentzündlichkeit besitzt das aus phosphoriger Säure dargestellte reine Gas nicht; dieselbe rührt von einer kleinen Menge der flüssigen Verbindung P_2H_4 her, welche man zu einer farblosen, selbstentzündlichen Flüssigkeit verdichten kann, wenn man das Gas durch eine von einer Kältemischung umgebene Röhre leitet.

Verbindungen von Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid, PCl_3. Leitet man Chlor zu Phosphor, der in einer Retorte enthalten ist, so entzündet sich derselbe und verbrennt zu Trichlorid, einer farblosen Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 1,45 hat und bei 73,8° siedet; dieselbe sinkt in Wasser unter und zersetzt sich nach und nach damit in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure.

Phosphorpentachlorid, PCl_5, entsteht, wenn Phosphor in einem Ueberschuss von Chlor verbrannt wird, oder wenn man Chlor in Phosphortrichlorid leitet; diese Verbindung ist ein gelblichweisser, krystallinischer Körper, der sich mit Wasserüberschuss zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt; mit wenig Wasser aber entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, eine farblose, bei 110° siedende Flüssigkeit:

$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3.$$

Aehnliche Verbindungen von Phosphor und Brom sind ebenfalls bekannt; mit Schwefel vereinigt sich Phosphor in mehreren Verhältnissen; zwei derselben, Phosphortrisulfid, P_2S_3, und Phosphorpentasulfid, P_2S_5, haben eine den Oxiden des Phosphors entsprechende Zusammensetzung; dieselben werden durch Wasser zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff:

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S.$$

PH_3 kann sich NH_3 u. NH_4 zum Phosphor-
ähnlich gebunden werden

Zusammen die Phosphorsäure Phosphorsäure

$PCl_3 PO + (NH_3)_3 = \begin{matrix} (PCl)_3 \\ (NH_4)_3(PCl)_3 \end{matrix}^{+} \quad O_3 \left\{ \begin{matrix} PO \\ N_3 \\ N_3 \end{matrix} \right.$

mit + allmählig in mit Alkalien
bei Hitze zersetzt

Wie PH bilden, bei Einwirkung v. P + NH_3
Phosphorsäure entsteht

$PCl_3 + (OH_2)_3 = PH_3O_3 + (HCl)_3$

PCl_3O oder $PCl_3 O$.

Ähnlich wie PCl_3 gebildet werden P gebildet ist.

PCl_5 wenig wohl zuerst in PCl_3 u. Cl_2

$PCl_5 + OH_2 = PCl_3O + (HCl)_2$

$PCl_3O + (OH_2)_3 = PH_3O_4 + (HCl)_3$

PCl_5 auf 0 gekühlt flüchtige Flüssigkeit, bildet
$PCl_3 O$.

Wird O abdestillirt. PO_2 u. P_2O_4

1) Alle [illegible] Kreise. (Und man [illegible] [illegible] [illegible] [illegible])

2) Alle [illegible] Linien

3) Alle [illegible] Kreise [illegible] Fl.

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

Flamme.

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

Arsen.

Atomgewicht 75 = As. — Dichte des Dampfes 150.

Dieses Element zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Phosphor; seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie specifisches Gewicht, Glanz u. s. w., nähert es sich den Metallen, und man kann dasselbe als das Verbindungsglied der zwei Gruppen, in welche die einfachen Stoffe zerfallen, betrachten; auf der einen Seite schliesst es sich an Phosphor und Stickstoff, auf der anderen an Antimon und Wismuth an. Arsenik kommt in der Natur im gediegenen Zustande, häufiger aber in Verbindung mit Eisen, Nickel, Kobalt und Schwefel in verschiedenen Mineralien vor und ist in kleiner Menge in einigen Mineralwassern enthalten.

Man erhält dasselbe aus seinen Erzen, indem man dieselben bei Luftzutritt röstet; die Metalle wie das Arsen werden oxidirt; es bildet sich Arsentrioxid, welches sich verflüchtigt und in gemauerten Canälen aufgefangen wird. Um daraus das metallische Arsen abzuscheiden, mengt man das Oxid mit Holzkohle und Natriumcarbonat und erhitzt in einem verschlossenen Tiegel, dessen oberer Theil kalt gehalten wird. Das Arsen sublimirt in hellgrauen metallglänzenden Rhomboëdern, die an der Luft durch Oxidation anlaufen und das specifische Gewicht 5,7 bis 5,9 haben. Bei dunkler Rothgluth, unter Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen Dampf, der eigenthümlich knoblauchartig riecht; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid, As_2O_3; in Chlorgas entzündet es sich von selbst und bildet Arsentrichlorid.

Oxide des Arsens.

Arsentrioxid: As_2O_3.

Moleculargewicht 198. — Dichte des Dampfes 198.

Diese Verbindung, welche unter dem Namen weisser Arsenik oder arsenige Säure bekannt ist, wird im Grossen durch Rösten von Arsenkies, FeSAs, dargestellt und bildet ein weisses

krystallinisches Pulver, welches durch Sublimation sich in eine durchsichtige, glasartige Masse verwandelt; es ist dies die amorphe Form; dieselbe geht nach und nach in eine weisse porcellanartige Masse über, indem sie wieder krystallinisch wird. In heisser Salzsäure löst sich das Arsentrioxid leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen des regelmässigen Systems aus; zuweilen tritt es auch in rhombischen Prismen von derselben Form wie Antimontrioxid auf und ist also dimorph; das Arsentrioxid hat das specifische Gewicht 3,6; bei 220° verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, und bildet einen farblosen Dampf, der die Dichte 198 hat und also eine Ausnahme von der Regel bildet, dass das Molecül eine Verbindung bildet, die den Raum von 2 At. Wasserstoff einnimmt; diese Verbindung verhält sich demnach wie das Arsen selbst, dessen Molecül im Dampfzustande 4 Atome enthält. Das Arsentrioxid ist in Wasser schwer löslich; die Lösung hat einen metallischen Geschmack, reagirt schwach sauer und kann als eine Auflösung von arseniger Säure oder Hydroarsenit, H_3AsO_3, betrachtet werden, entsprechend der phosphorigen Säure.

Die arsenige Säure ist dreibasisch; die Arsenite der Alkalimetalle sind löslich in Wasser und können leicht durch Auflösen von Arsentrioxid in Kali- oder Natronlauge erhalten werden; die Arsenite der anderen Metalle sind unlöslich in Wasser; setzt man zu einer Lösung von Kaliumarsenit Silbernitrat, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Silberarsenit, Ag_3AsO_3; Natriumarsenit findet in der Kattundruckerei Verwendung; das Scheele'sche Grün und Schweinfurter Grün, die als Farben vielfach angewandt werden, sind kupferhaltige Arsenite. Arsentrioxid, sowie die in Wasser löslichen Salze gehören zu den heftigsten Giften; als Gegenmittel dienen Magnesia (Magnesiumoxid) oder frisch bereitetes Eisenhydroxid (Eisenoxydhydrat), welche unlösliche Arsenite bilden und dadurch verhindern, dass das Gift vom Systeme aufgenommen wird.

Arsenpentoxid: As_2O_5, und Arsensäure oder Trihydroarsenat: H_3AsO_4.

Erwärmt man Arsentrioxid mit Salpetersäure, so entweicht Stickstofftrioxid, und es bildet sich eine Lösung von Arsensäure, welche durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden kann; erhitzt man dieselbe einige Zeit auf 270°, so entweicht Wasser, und ein weisses amorphes Pulver von Arsenpentoxid oder Ar-

Sie und [illegible] HCl [illegible] [illegible]
[illegible] Zusatz [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [

[illegible]

[illegible]

Mit NH_3O_2 bildet es [illegible] Cr_2O_3
[illegible] nicht [illegible]

sensäureanhydrid bleibt zurück, welches bei starkem Erhitzen in Arsentrioxid und Sauerstoff zerfällt.

Die Arsensäure ist eine starke dreibasische Säure und bildet eine Reihe von Salzen, die Arsenate, welche den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure ganz analog sind und dieselbe Krystallform wie diese haben, z. B.:

Trinatriumarsenat . . . . Na_3AsO_4
Hydro-Dinatriumarsenat . HNa_2AsO_4
Dihydro-Natriumarsenat . H_2NaAsO_4.

Die löslichen Salze geben mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat, ähnlich wie die Phosphate, einen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat, NH_4, $MgAsO_4 + 6H_2O$; mit Silbernitrat wird ein rothbrauner Niederschlag von Silberarsenat, Ag_3AsO_4, erhalten. Die Arsensäure ist giftig, aber in geringerem Grade als die arsenige Säure.

Den Pyro- und Metaphosphaten entsprechende Verbindungen der Arsensäure sind nicht bekannt; durch vorsichtiges Erhitzen von HNa_2AsO_4 und H_2NaAsO_4 erhält man wohl Salze von der Zusammensetzung $Na_4As_2O_7$ und $NaAsO_3$; aber mit Wasser zusammengebracht gehen sie wieder augenblicklich in die ursprünglichen Verbindungen über.

Arsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 (Moleculargewicht 78, Dichte 37), erhält man durch Zersetzung einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure als ein farbloses Gas, das einen starken unangenehmen Knoblauchgeruch hat, und eines der heftigsten Gifte ist. Das Einathmen weniger Blasen hat dem Entdecker (Gehlen) das Leben gekostet. Auf — 40° abgekühlt, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid und Wasser; hält man eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so setzt sich metallisches Arsen darauf ab in Form von metallisch glänzenden Flecken; leitet man es durch eine Glasröhre, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt ist, so zerfällt es in Wasserstoff und Arsen, das die Röhre als glänzender Spiegel innen bekleidet.

Arsen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlor-

gruppe und bildet die Verbindungen Arsentrichlorid, Arsentribromid und Arsentrijodid. Das Trichlorid ist eine farblose, bei 132° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Chlorwasserstoff und arsenige Säure zerfällt.

Verbindungen von Arsen und Schwefel.

Mit Schwefel giebt das Arsen drei Verbindungen. Arsendisulfid oder Realgar, As_2S_2, findet sich als Mineral in schön rothen Krystallen. Das Trisulfid, As_2S_3, kommt ebenfalls als Mineral in gelben Krystallen vor und wird Auripigment genannt; man erhält es als ein gelbes Pulver, wenn man Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung von Arsentrioxid leitet. Das Arsentrisulfid verbindet sich mit den Sulfiden der Alkalimetalle; diese Verbindungen, welche Sulfarsenite genannt werden, kann man betrachten als Arsenite, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Ein Sulfarsenat erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natrium- oder Kaliumarsenat leitet:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Versetzt man die Lösung desselben mit einer Säure, so fällt Arsenpentasulfid als gelbes Pulver heraus:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Reactionen des Arsens.

Das Arsen hat bei seiner grossen Giftigkeit glücklicherweise so eigenthümliche und hervorstechende Eigenschaften, dass die Gegenwart desselben, selbst wenn nur Spuren vorhanden sind, mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann. Aus seinen Lösungen wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes Sulfid gefällt; trocknet man dasselbe und erhitzt es sodann in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit einem Gemisch von Kaliumcyanid und Natriumcarbonat, so bildet sich metallisches Arsen, das sich am kälteren Theile der Röhre in Form eines Ringes absetzt, welches sich beim Erhitzen ver-

[illegible] zusammen [illegible]
[illegible] Sb_2O_3 [illegible] Schwefelsäure [illegible]
[illegible]

$Sb_2O_3 + (SO_4H_2O)_6 = (Sb_2K_2O_3) = (H_2O)_3$

$(Sb_2K_2O_3) + (HCl)_6 = (KCl)_6 + (H_2O)_3 +$

Sb_2O_3.

[illegible] Diese [illegible] KHO [illegible]
[illegible] Sb_2O_3 [illegible]

Diese Darstellung ist [illegible] weil
das [illegible] Sb_2O_3 [illegible]
[illegible] Säure [illegible]
[illegible] $KClO_3$.

Abschrift von Landschaftsgesetz No. [illegible]

flüchtigt und in Gegenwart von Luft zu Trioxid oxidirt, welches sich in kleinen, octaëdrischen Krystallen verdichtet. Kocht man dieselben mit einer grösseren Menge von Wasser, so lösen sie sich auf, und diese Lösung giebt mit einer neutralen Lösung eines Kupfersalzes einen hellgrünen Niederschlag von Kupferarsenit, mit der eines Silbersalzes einen hellgelben, aus Silberarsenit bestehend. Bringt man eine angesäuerte, arsenhaltige Flüssigkeit mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in eine kleine Gasentwicklungsflasche, so wird Arsenwasserstoff gebildet; entzündet man denselben und hält eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so schlägt sich Arsen in Form dunkel metallisch glänzender Flecken darauf nieder; diese Arsenspiegel sind leicht in einer Lösung von Natriumhypochlorit löslich. Salpetersäure verwandelt dieselben in Arsensäure; neutralisirt man die Lösung derselben mit Ammoniak und fügt dann Silbernitrat hinzu, so entsteht ein braunrother Niederschlag von Silberarsenat. Kocht man eine mit Salzsäure versetzte arsenhaltige Flüssigkeit mit blankem Kupferblech, so schlägt sich auf diesem Arsen als grauer Ueberzug nieder; dasselbe verflüchtigt sich beim Erhitzen, verwandelt sich dabei bei Gegenwart von Luft in Arsentrioxid, welches, wie oben angegeben, weiter geprüft werden kann. Erhitzt man Arsenverbindungen auf Holzkohle in der inneren Löthrohrflamme, so entwickeln sie einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch.

Vermittelst dieser und ähnlicher Reactionen lässt sich die Anwesenheit von selbst unwägbaren Mengen von Arsen mit der grössten Sicherheit nachweisen; dabei ist aber nöthig, dass alle angewandten Reagentien frei von Spuren von Arsen sind; sie müssen deshalb aufs Allersorgfältigste vorher darauf geprüft werden.

Atom und Molecül.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass alle chemischen Vorgänge nach bestimmten, einfachen Gesetzen vor sich gehen. Das eine Gesetz lehrt uns, dass die Elemente im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Zur

Erklärung dieser Thatsache nehmen wir an, dass die Materie aus sehr kleinen Theilchen besteht, welche chemisch untheilbar sind und welche Atome genannt werden; von diesen Atomen giebt es so viele verschiedene Arten, als es verschiedene Elemente giebt. Die Elemente oder einfachen Stoffe bestehen aus gleichartigen Atomen; durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer ungleichartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. Das kleinste Theilchen einer Verbindung besteht daher aus einer Gruppe von Atomen; diese Gruppe ist nur chemisch, nicht mechanisch theilbar und wird Molecül genannt.

Aber auch das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande ist nicht das einzelne Atom, sondern ebenfalls eine mechanisch nicht theilbare Atomgruppe, ein Molecül. Hieraus erklärt sich auf einfache Weise, warum Elemente im Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden (im *status nascendi*), viel leichter Verbindungen eingehen und sich chemisch viel thätiger zeigen, als wenn sie im freien Zustande auftreten.

Bei chemischen Reactionen wirken immer Molecüle auf einander ein, und der chemische Vorgang beruht darauf, dass in diesen Gruppen einzelne Atome ihre Plätze wechseln; bevor also ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, muss erst die Kraft überwunden werden, durch welches es mit den übrigen im Molecül in Verbindung gehalten wird. Wird ein Element aus einer Verbindung abgeschieden, so treten die freiwerdenden Atome zu Molecülen zusammen, und das Element tritt im freien Zustande auf, wenn keine Körper gegenwärtig sind, auf die es chemisch einwirken kann; sind aber solche vorhanden, so kommen die einzelnen Atome in Berührung damit und entwickeln ihre volle chemische Anziehungskraft, welche im Molecül zum Theil gebunden ist. Die Molecüle nehmen im Gaszustande denselben Raum ein, wie die der Verbindungen den Raum von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff.

In gleichen Raumtheilen verschiedener Gase, einfacher wie zusammengesetzter, ist folglich immer eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, und hieraus erklärt sich, warum alle Körper im Gaszustande denselben Gesetzen der Ausdehnung für Druck und Wärme folgen. Um das Moleculargewicht eines Körpers, welcher ohne Zersetzung flüchtig ist, zu finden, haben wir also nur festzustellen, wieviel mal schwerer das Gas als der Wasserstoff ist und diese Zahl mit 2 zu multipliciren.

	Dichte der Gase und Dämpfe	Molecular-gewicht	Atom-gewicht
Wasserstoff	1	2	1
Chlor	35,5	71	35,5
Phosphor	62	124	31
Arsen	150	300	75
Quecksilber	100	200	200

Dividirt man diese Moleculargewichte mit den Atomgewichten, so ergiebt sich die Zahl der im Molecül enthaltenen Atome. Die Molecüle von Chlor, Wasserstoff und der Mehrzahl der übrigen im Gaszustande bekannten Elemente bestehen aus 2 Atomen; Phosphor und Arsen aber haben im Molecül 4 Atome, denn

$$\frac{124}{31} = 4 \text{ und } \frac{300}{75} = 4,$$

Quecksilber und einige andere flüchtige Metalle dagegen haben ein dem Atomgewicht gleiches Moleculargewicht oder das Molecül besteht aus 1 Atom.

Wir verstehen also unter Atom die kleinste Menge eines einfachen Stoffes, welcher in eine chemische Verbindung eintreten kann, und unter Molecül die kleinste Menge eines Körpers, Element oder Verbindung, welche im freien Zustande auftritt und an chemischen Reactionen Theil nimmt. Chemische Vorgänge müssen daher durch Gleichungen mit Molecularformeln dargestellt werden, wenn man ein vollkommenes Bild der stattfindenden Veränderungen geben will; der Einfachheit halber jedoch bedient man sich häufig kürzerer Atomgleichungen. So bedeutet z. B. die folgende Gleichung

$$KClO_3 = KCl + 3\,O,$$

dass Kaliumchlorat beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt; wir wissen aber, dass bei diesem Vorgang zwei Stadien unterschieden werden müssen:

$$1.\ 2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$
$$2.\ KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

2 Molecüle Kaliumchlorat geben beim Erhitzen also zuerst 1 Molecül Kaliumchlorid, 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Kaliumperchlorat, und bei fernerem Erhitzen zerfällt das letztere weiter in 1 Molecül Kaliumchlorid und 2 Molecüle Sauerstoff.

Chlor verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Wasserstoffchlorid; diesen Vorgang kann man durch folgende zwei Gleichungen darstellen:

$$1.\ H + Cl = HCl$$

$$2.\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Die erste Gleichung lehrt uns, dass 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor sich zu 2 Volumina Chlorwasserstoff vereinigen; aus der zweiten aber ersehen wir noch ausserdem, dass dabei eine doppelte Zersetzung stattfindet, indem Chlor mit Wasserstoff Plätze austauscht und so aus 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor 2 Molecüle Chlorwasserstoff entstehen, dass also der dabei statthabende Vorgang ein ganz ähnlicher ist, wie in den durch folgende Gleichungen dargestellten Reactionen:

$$CH_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Wir können nun auch erklären, warum, wenn Silberoxid und Wasserstoffdioxid zusammengebracht werden, Sauerstoff frei wird: $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$

Die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist nur eine schwache, beim Erhitzen zerfällt das Silberoxid in Silber und Sauerstoff; dasselbe findet statt, wenn es mit Wasserstoffdioxid in Berührung gebracht wird; das letztere giebt ebenfalls sehr leicht 1 Atom Sauerstoff ab; dasselbe vereinigt sich mit dem des Silberoxides, um 1 Molecül Sauerstoff zu bilden. Ganz ähnlich ist der Vorgang, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammenkommt; das Molecül des Ozons enthält 3 Atome Sauerstoff, von welchen eines sehr leicht abgegeben wird und sich deshalb mit dem einen lose gebundenen Sauerstoffatome des Wasserstoffdioxides zu einem Molecül vereinigt. Aus Ozon und Wasserstoffdioxid entstehen Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff:

$$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$$

Quantivalenz der Elemente.

Wir haben schon oben gesehen, dass die bisher betrachteten Elemente sich ihrem chemischen Verhalten nach in verschiedene Gruppen eintheilen lassen. Die Aehnlichkeit zwischen den Gliedern dieser Gruppen tritt besonders schlagend hervor, wenn man ihre Verbindungen mit Wasserstoff unter einander vergleicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Wasserstoff	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Fluorwasserstoff
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}$
Wasser	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$	
Ammoniak	Phosphorwasserstoff	Arsenwasserstoff		
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$		
Sumpfgas	Siliciumwasserstoff			
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Si$			

Das Molecül der zur ersten Gruppe gehörigen Verbindungen enthält 1 Atom Wasserstoff verbunden mit 1 Atom eines Elementes; in der zweiten Gruppe ist jedes Element mit 2 Atomen Wasserstoff zu einem Molecül vereinigt; die Elemente der dritten Gruppe erfordern 3 Atome Wasserstoff und die der vierten Gruppe 4 Atome, um 1 Molecül zu bilden. Dieselben Beziehungen finden aber auch statt, wenn die oben angeführten einfachen Stoffe sich mit Chlor oder einem anderen Elemente aus der ersten Gruppe verbinden:

Chlormonoxid	Unterchlorige Säure	Unterbromige Säure
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O$

Phosphortrichlorid	Arsentrichlorid	Arsentrijodid
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}P$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}As$	$\left.\begin{matrix}J\\J\\J\end{matrix}\right\}As$
Chlorkohlenstoff	**Methylchlorid**	**Siliciumchlorid**
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Si$

Bor verbindet sich nicht mit Wasserstoff; existirte eine solche Verbindung, so würde dieselbe aber aus 1 Atom Bor und 3 Atomen Wasserstoff bestehen, entsprechend dem Borchlorid, $Bo\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl.\\Cl\end{matrix}\right.$

Wir können also hiernach die Elemente in Gruppen abtheilen; die der ersten Gruppe zugehörigen vereinigen sich mit Wasserstoff Atom für Atom; dieselben sind einwerthig oder univalent; jedes Atom derselben besitzt nur eine Verbindungseinheit; die Glieder der zweiten Gruppe sind zweiwerthig oder bivalent; jedes Atom hat zwei Verbindungseinheiten und bedarf zwei Atome eines einwerthigen zur Sättigung. Die Elemente der Stickstoffgruppe und Bor sind dreiwerthig oder trivalent, und Kohlenstoff und Silicium sind vierwerthige Elemente oder quadrivalent. Man bezeichnet diese Verschiedenwerthigkeit der Atome mit dem Namen Quantivalenz oder auch Atomigkeit und nennt häufig die einwerthigen Elemente einatomige, die zweiwerthigen zweiatomige u. s. w.

Die Elemente, welche einer Gruppe angehören, sind unter sich gleichwerthig oder äquivalent und können sich gegenseitig ersetzen; 1 Atom eines zweiwerthigen ist äquivalent 2 Atomen eines einwerthigen, und das eines dreiwerthigen 3 Atomen eines einwerthigen und 2 Atome eines dreiwerthigen sind äquivalent 3 Atomen eines zweiwerthigen u. s. w., wie folgende Reactionen klar zeigen:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$3\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,As\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. = 6\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right. + As_2\left\{\begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix}\right.$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Ganz ähnliche Beziehungen finden bei den metallischen Elementen statt, und man unterscheidet auch bei denselben ein- und mehrwerthige, wie folgende Chloride zeigen:

Kaliumchlorid $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Calciumchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Ca$

Antimonchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Sb$ Zinnchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Sn$

Die einwerthigen Elemente bilden unter sich nur wenige und sehr einfache Verbindungen, treten aber mehrwerthige Elemente in eine Verbindung ein, so kann die Reihe der Verbindungen, welche zwei oder drei Elemente mit einander bilden, eine zahlreiche werden. Chlor und Wasserstoff bilden nur eine einzige Verbindung, Sauerstoff und Wasserstoff dagegen zwei; im Chlorwasserstoff ist die Verbindungseinheit des Chlors mit der des Wasserstoffs gesättigt; vereinigt sich aber 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff, so bleibt im letzteren eine Verbindungseinheit frei; dieselbe kann sich wieder mit Wasserstoff verbinden, und man erhält eine gesättigte Verbindung, das Wasser; verbindet sich aber wieder 1 Atom Sauerstoff damit, so ist wieder eine freie Verbindungseinheit vorhanden; dieselbe muss durch Wasserstoff gesättigt werden, um ein geschlossenes Molecül, das Wasserstoffdioxid, zu geben:

$H-O-H$ Wasser $H-O-O-H$ Wasserstoffdioxid.

Auf ähnliche Weise entstehen die Säuren des Chlors:

$$Cl-H$$
$$Cl-O-H$$
$$Cl-O-O-H$$
$$Cl-O-O-O-H$$
$$Cl-O-O-O-O-H$$

und die Säuren des Phosphors:

$$\begin{matrix}H-\\H-\end{matrix}P-O-O-H$$
$$\begin{matrix}HO-\\H-\end{matrix}P-O-O-H$$
$$\begin{matrix}HO-\\HO-\end{matrix}P-O-O-H.$$

Die Elemente, welche der Stickstoffgruppe angehören, zeigen eine Eigenthümlichkeit, welche dieselben in vielen Verbindungen als fünfwerthig erscheinen lassen; dieselben bilden

nicht nur die oben angeführten Verbindungen mit drei einwerthigen Elementen, sondern auch solche, die fünf derselben enthalten.

Ammoniak und Wasserstoffchlorid vereinigen sich direct zu Ammoniumchlorid:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Phosphortrichlorid nimmt ein Molecül Chlor auf und wird zu Phosphorpentachlorid:

$$PCl_3 + ClCl = PCl_5.$$

Diese Verbindungen bestehen aber nur im festen oder flüssigen Zustande und zerfallen beim Erhitzen in die zwei Molecüle, aus denen sie entstanden; bei einigen lässt sich dieses Zerfallen sehr leicht nachweisen; Silberchlorid, $AgCl$, vereinigt sich in der Kälte mit Ammoniak zu der Verbindung NH_3AgCl; beim Erwärmen aber zerfällt dieselbe in gasförmiges Ammoniak und festes Silberchlorid. Andere, wie die oben angeführten, scheinen sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen; man kann aber auch hier nachweisen, dass der Dampf ein Gemisch ist und die Molecüle zweier Gase enthält; dass der Dampf des Phosphorpentachlorids aus Phosphortrichlorid und Chlor besteht u. s. w. Die Dampfdichte dieser Körper entspricht deswegen auch nicht dem allgemeinen Gesetze; so sollte der Dampf des Ammoniumchlorids, wenn derselbe ein aus gleichartigen Molecülen bestehendes Gas wäre, die Dichte 26,73 haben; dieselbe ist aber nur die Hälfte dieser Zahl, denn 4 Volumina enthalten 1 Molecül Ammoniak und 1 Molecül Wasserstoffchlorid, folglich ist das Gewicht eines Volums $\frac{36,46 + 17}{4} = 13,36$.

Früher schon wurde erwähnt, dass in vielen Verbindungen zusammengesetzte Radicale angenommen werden können; d. h. Atomgruppen, welche sich bei vielen Reactionen wie Elemente verhalten; diese Radicale bestehen aus 2 oder mehreren Atomen mehrwerthiger Elemente, deren Verbindungseinheiten sich gegenseitig nicht vollständig gesättigt haben. So nehmen wir in der Salpetersäure und den Nitraten die Gruppe NO_2 an; dieselbe ist einatomig, die drei Verbindungseinheiten des Stickstoffs sind mit Sauerstoff vereinigt; 2 Atome Sauerstoff haben 4 solcher Einheiten, folglich ist noch eine frei, und die Gruppe kann den Platz eines einwerthigen Elementes einnehmen; wir können deshalb Salpetersäure als Wasser betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch NO_2 ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Aehnlich lassen sich alle Oxysäuren auffassen, ebenso die Hydroxide; in denselben kommt nun die Gruppe OH, d. h. Wasser minus 1 Atom Wasserstoff, vor; man kann daher OH als ein Radical auffassen, und man bezeichnet dasselbe mit dem Namen Hydroxyl.

Wasserstoffchlorid und Natrium geben Wasserstoff und Natriumchlorid:

$$2\,HCl + Na_2 = H_2 + 2\,NaCl,$$

analog giebt Wasser und Natrium Wasserstoff und Natriumhydroxid:

$$2\,HOH + Na_2 = H_2 + 2\,NaOH.$$

In der Schwefelsäure und deren Salzen ist die Gruppe SO_2 enthalten, dieselbe ist ein zweiwerthiges Radical; die zwei Verbindungseinheiten des Schwefels sind ja mit einer Verbindungseinheit eines Sauerstoffatoms gesättigt, also zwei Verbindungseinheiten des Sauerstoffs sind noch frei, und bilden mit Elementen oder Radicalen verbunden die folgenden Verbindungen:

$$\overset{II}{S}O\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}ON\\NO_2\end{matrix}\right.$$

$$\overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\overset{II}{O}\right. \quad \overset{II}{S}O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.$$

In den Säuren des Phosphors und den sich davon ableitenden Verbindungen kommt die dreiwerthige Gruppe PO vor; in derselben haben Phosphor und Sauerstoff je eine Verbindungseinheit ausgetauscht:

$$\overset{III}{P}O\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \quad \overset{III}{P}O\left\{\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\right. \quad \overset{III}{P}O\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}\right. \quad \overset{III}{P}O\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Die Quantivalenz der mehrwerthigen Elemente oder zusammengesetzten Radicale drückt man, wie wir oben schon in einigen Fällen gethan haben, durch darüber gestellte römische Ziffern aus, die einwerthigen lässt man ohne Bezeichnung:

$$H.\quad \overset{II}{O}.\quad \overset{III}{N}.\quad \overset{IV}{C}.$$
