

einwert. Cl-Atom in KCl sich nicht aufrichten kann, so daß die Valenztheorie zur Erklärung durch die Koordinationstheorie erweitert werden muß (S. 32).

Da bei vorerwähnter Einteilung chem. ähnliche Verb. getrennt werden, so betrachtet man anorg. Verb. bei den für sie wichtigen Elementen u. bringt chem. ähnliche Elemente nach dem periodischen System der Elemente in einzelne Gruppen; chem. ähnliche Elemente heißen solche, die mit einem best. anderen Element Verb. von chem. ähnlichen Eigensch. bilden.

Ferner teilt man sämtliche Elemente nochmals nach gewissen Eigensch. in Nichtmetalle (Metalloide) u. in Metalle; jedoch ist so eine scharfe Einteilung nicht durchführbar, da sie manche Elemente trennt, welche größte Ähnlichkeit in allen chem. Eigensch. besitzen; so nähert sich der gasförmige Wasserstoff im chem. Verhalten den Metallen, während Arsen u. Antimon, dem Äußeren nach Metalle, sich chem. wie Metalloide verhalten; ferner kennt man versch. Nichtmetalle auch noch in einem mehr metallischen, allotropen Zustande.

### *I. Nichtmetalle und deren Verbindungen.*

#### *Allgemeines über Nichtmetalle u. deren Einteilung.*

Die Einteilung nach dem period. System erfolgt in folgende Gruppen:

1. Fluor, Chlor, Brom, Jod sind gegen Wasserstoff (H) einwertig, gegen Sauerstoff (O) verschiedenwertig.
2. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur sind gegen H zweiwertig, gegen O vier- u. sechswertig.
3. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor sind gegen H dreiwert., gegen O meistens dreiwert. u. (außer Bor) fünfwertig.
4. Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon, Niton schließen sich dem Stickstoff wegen des gemeinsamen Vorkommens an; ihre Wertigkeit ist unbekannt, da sie keine Verb. bilden.
5. Kohlenstoff, Silicium sind gegen H vierwertig, gegen O zwei- u. vierwertig.

Wasserstoff gehört eigentlich zu keiner der vorstehenden Gruppen, da er den metalloiden u. metallischen Charakter in sich vereinigt, u. auch das Bor gehört nur nach seiner Wertigkeit zur Stickstoffgruppe.

*Vork.* Frei finden sich Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Arsen, Kohlenstoff, nur in geringer Menge Selen, Tellur, Antimon; nur in sehr geringer Menge Wasserstoff u. die Elemente der Argongruppe (s. oben).

*Darst.* Viele Nichtmetalle können durch Elektrolyse (S. 124) ihrer Säuren, Basen oder Salze erhalten werden; den Metallen nahestehenden Nichtmetalle sind durch Reduktion aus ihren Oxyden abscheidbar.

Einige Nichtmetalle kann man schon durch Erhitzen aus versch. Verb. derselben abscheiden, z. B. werden die Wasserstoffverb. des Schwefels, Selen, Tellurs, Phosphors, Arsens, Antimons beim Leiten durch glühende Röhren so zersetzt, daß H entweicht u. sich die Nichtmetalle im kalten Teil der Röhre absetzen.

*Chem. Eigensch.* Alle verbinden sich direkt mit Wasserstoff zu flüchtigen, meist gasförmigen Verb., mit Sauerstoff zu Säureanhydriden; fast alle sind in allotropen Modif. bekannt.



Auf ihre geschmolzenen oder in W. gelösten Verb. mit Metallen wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Nichtmetall als solches oder als nichtmetallischer Atomkomplex am pos. Pol. abscheidet.

Sie sind weniger reaktionsfähig wie Metalle, deren Mol. einatomig sind u. nicht erst vor der Reaktion in Atome gespalten werden müssen; daher sind Metalloide im naszierenden Zustand reaktionsfähiger wie im gew. Zustande, wo ihre Atome zu Mol. vereinigt sind.

*Physik. Eigensch.* Sie sind in allen drei Formarten bekannt; Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff u. die Elemente der Heliumgruppe treten gew. als Gase auf, Brom ist das einzige bei gew. Temp. flüssige Nichtmetall, die übrigen sind fest u. lassen sich in den kolloiden Zustand überführen.

Sie sind spröde, leiten (außer Wasserstoff) Elekt. u. Wärme schlecht oder nicht; die meisten können unverändert in Lös. gebracht werden.

#### Das Element Wasserstoff oder Hydrogenium.

Atomgewicht 1,01 = H. Entdeckt von Cavendish 1766.

*Vork.* Frei in kleinen Mengen in den Vulkangasen, den Naturgasen der Kalisalzlager, einigen Steinölquellen; in großer Menge auf den Fixsternen u. in den Gasen um den glühenden Sonnenkern. Die Hauptmenge auf der Erde ist gebunden als Wasser ( $H_2O$ ) vorhanden; alle Lebewesen enthalten Wasser u. org. Verb. des Wasserstoffs. Die Erdatmosphäre besteht von 100 Kilometer Höhe an fast nur aus Wasserstoff u. Helium u. darüber aus dem leichtesten aller Gase, dem Element Coronium (S. 5).

*Bild.* 1. Bei der Zersetzung mancher org. Stoffe durch Bakterien, bzw. Hitze, daher in den Darm-, Sumpf- u. Fäulnisgasen u. in Spuren in der Luft, in größerer Menge in den Hochofengasen u. im Leuchtgas.

2. Aus W. durch Einw. sehr hoher Temp. oder ultravioletter Strahlen oder Radiostrahlen (S. 139).

3. Aus W. durch Einw. der Alkali- u. Erdalkalimetalle schon in der Kälte, durch Einw. der anderen Metalle (mit Ausnahme der Edelmetalle) auf W. bei hoher Temp. unter gleichzeitiger Bild. von Metallhydroxyden oder Metalloxyden, z. B.  $Na + HOH = H + NaOH$  (Natriumhydroxyd),  $3Fe + 4HOH = 8H + Fe_3O_4$  (Ferroferrioxyd).

4. Wie aus W. können viele Metalle bei höherer Temp. auch aus Alkali-hydroxyd (KOH, NaOH) oder Calciumhydroxyd,  $Ca(OH)_2$  Wasserstoff frei machen, z. B.  $Zn + 2NaOH = 2H + Zn(ONa)_2$  (Natriumzinkat).

5. Durch Elektrolyse von mit Säuren oder Basen versetztem W. ( $H_2O$ ), wobei sich in gleicher Zeit am pos. Pol 1 Vol. O und am neg. Pol 2 Volume H entwickeln (indirekte Analyse des W. s. S. 126).

*Darst.* 1. Meist durch Einwirk. von verd. Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) oder Salzsäure (HCl) auf Eisen (Fe) oder Zink (Zn):  $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ ,  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ . Reines Zink wird von verd. Säuren nur wenig angegriffen, setzt man aber Spuren eines Schwermetallsalzes zu, so erfolgt sofort H-Entwicklung infolge der Bild. einer galvan. Kette (S. 129).

Auch viele andere Metalle entwickeln mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure H, indem sie denselben daraus unter Salzbild. (S. 152) verdrängen. Säuren wirken nur im Ionenzustand, also bei Gegenwart von W., auf Metalle ein, u. zwar können nur solche Metalle den H der Säuren verdrängen.



welche stärker elektropos. wie H sind, anderseits kann H bei hoher Temp. u. gleichzeitigem hohen Druck aus den wäss. Lös. solcher Salze, welche weniger elektropos. Metalle enthalten, diese abscheiden (s. S. 131).

Konz. Schwefelsäure (s. diese) wirkt erst beim Erhitzen auf Metalle ein unter Entw. von Schwefeldioxyd- ( $\text{SO}_2$ ) oder Schwefelwasserstoffgas ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

2. Sehr rein aus ameisensaurem Natrium durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd:  $\text{H}^+\text{COONa} + \text{NaOH} = \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Natriumkarbonat).

3. Legierungen des Quecksilbers mit Magnesium u. Zink zerlegen kaltes W. unter Entw. von H, wobei unl. Hydroxyde entstehen, z. B.  $\text{MgHg} + 2\text{HOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Hg} + 2\text{H}$  (Anw. des H zur Reduktion in neutraler Lös.).

*Techn. Darst.* 1. Glühende Kohle zersetzt W. zu Wasserstoffgas unter Bild. von Kohlenoxydgas  $\text{C} + \text{HOH} = \text{H}_2 + \text{CO}$ ; leitet man dieses Gemenge, Wassergas genannt, über glühendes Calciumcarbide, so wird von diesem nur das CO gebunden; kühlt man es mit flüss. Luft ab, so wird nur das CO verflüssigt; leitet man es mit Wasserdampf über glühendes Calciumoxyd bei  $400^\circ$ , so wird nur das CO gebunden:  $\text{CaO} + \text{HOH} + \text{CO} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}$ , u. zugleich weiteres W. zerlegt, so daß man noch mehr H erhält.

2. Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Alkalichloridlös., wobei am neg. Pol das Alkalimetall abgeschieden wird u. sich mit dem W. zu Alkalihydroxyd u. entweichendem H. (s. oben) umsetzt, während am pos. Pole Chlorgas entweicht, z. B.  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H} + \text{Cl}$ .

3. Leuchtgas oder Acetylen wird stark erhitzt, wobei diese Kohlenwasserstoffe größtenteils in Kohle u. H. zerfallen (Dessauer Ballongas).

4. Zur raschen u. billigen Darst. für Luftfahrzeuge dienen

Silikol, eine Verb. von Eisen mit Silicium, entwickelt H mit kalter Alkalilauge:  $2\text{NaOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}$ .

Hydrogenit, ein Gemenge von  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{Silikol}$  gibt entzündet H (1 Kilo 3 cbm).  $\text{Si} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaO} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}$ .

Hydrolith durch Einw. von H auf rotglühendes Calcium erhalten, ist Calciumhydrid, das schon mit kaltem W. H entwickelt:  $\text{CaH}_2 + 2\text{HOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{H}$ .

*Eigensch.* Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, löslich in etwa 60 Volumen W. (s. S. 54), bei  $-253^\circ$  zu einer Flüss. vom spez. Gew. 0,07 verdichtbar (s. S. 45); läßt man diese verdampfen, so sinkt die Temp. auf  $-258^\circ$  u. der noch übrigbleibende verflüssigte H erstarrt zu einer farblosen, durchsichtigen Masse (s. S. 46). H kommt auf  $\frac{1}{100}$  seines Volums (auf 100 Atm.) zusammengepresstes Gas in eisernen Flaschen in den Handel (S. 65).

H ist der leichteste aller Stoffe, ein Liter wiegt 0,09 g (= 1 Krith) er ist also 14,4 mal leichter als Luft (s. S. 26); er hat von allen Gasen die größte Leitfähigkeit für Wärme u. Elektrizität. Er unterhält die Verbrennung nicht u. verbrennt angezündet an der Luft mit nicht leuchtender, aber sehr heißer Flamme zu Wasser (Hydrogenium von hydor Wasser, gennaos erzeuge).

Senkt man über eine Wasserstofflampe (oder über die Flamme anderer Gase) ein beiderseits offenes Rohr, so entsteht durch die Schwingungen der erwärmten Luft ein Ton (Chem. Harmonika).

Infolge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff (s. Wasser) entzieht H vielen Sauerstoffverb. in der Hitze oder im nasz. Zustande (S. 7) unter Bild. von W. den Sauerstoff; die Überführung sauerstoffreicher Verb. in sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verb. heißt Reduktion (s. S. 85).

Mischungen von H mit Sauerstoff, bzw. mit Luft, explodieren beim Entzünden; man darf daher ausströmenden H erst anzünden, wenn keine Luft mehr im Entwicklungsgefäße ist (S. 120).



Alle Nichtmetalle, außer den Edelgasen, geben mit H gasförmige Verb., teils beim Erhitzen, teils nur mit nasz. H (s. S. 7).

Viele Metalle verbinden sich beim Erwärmen mit H zu Hydriden, z. B. zu KH, CaH<sub>2</sub>, von denen die der Alkalimetalle metallisch aussehen, die anderen weiße oder graue Pulver u. einige Gase bilden.

Sie entstehen auch beim Erhitzen gepulverter Metalle u. Metalloxyde mit ameisensauren Natrium (s. Darst. 2); Kupfer, Eisen, Nickel, mehr noch Platin u. Palladium, verbinden sich nicht mit H, verdichten aber, namentlich feinverteilt, große Mengen desselben auf sich (S. 74).

Hierdurch wird die Reaktionsfähigkeit des H so gesteigert, daß er wie nasz. H wirkt (Anw. zur Reduktion org. Verb.) u. sich mit Sauerstoff verbindet, wobei die Metalle durch die Reaktionswärme erglühen.

Leitet man daher H oder andere brennbare Gase über feinverteiltes Platin oder Palladium (Platinschwamm, Palladiumasbest), so entzünden sich die Gase an der Luft, d. h. in deren Sauerstoff, von selbst (Döber-einersches Feuerzeug, Gasselbstzünder).

Auf der Lösl. des H in den erwähnten Metallen beruht auch seine Fähigkeit, durch glühende Röhren aus Eisen, Platin, Palladium zu diffundieren.

Aktiver Wasserstoff, dessen Mol., analog denen des akt. Sauerstoffs, aus drei Atomen bestehen, soll ebenfalls existieren.

*Erkenn.* An vorerwähnten Eigensch., namentlich an den reduzierenden, sowie an der Bild. von Knallgas; in Gasgemengen an deren Volumabnahme, wenn man sie wiederholt über erwärmtes Palladium leitet (S. 51).

### Elemente u. Verbindungen der Sauerstoffgruppe.

#### Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Diese Elemente treten gew. zweiwertig, zuweilen auch vierwertig, die drei letzteren auch sechswertig auf. Mit Zunahme des Atomgew. nimmt spezif. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt u. metallischer Charakter zu.

Mit 2 Atomen H bilden sie Verb., die, außer Wasser (H<sub>2</sub>O), bei gew. Temp. Gase von schwach säureartigem Charakter sind.

Mit Metallen verbinden sie sich leicht zu Oxyden, Sulfiden usw.

Beziehungen zu den Elementen der Chromgruppe s. diese.

#### 1. Sauerstoff oder Oxygenium.

Atomgewicht 16 = O. Entdeckt von Scheele u. Priestley 1774.

*Vork.* Frei in der Luft (21 Volumproz.) gebunden im W. (H<sub>2</sub>O), im Blutfarbstoff Oxyhämoglobin, sowie in den meisten Tier- u. Pflanzenstoffen u. Mineralien.

*Bild.* 1. Aus dem Kohlendioxyd (CO<sub>2</sub>) der Luft durch die Lebens-tätigkeit der Chlorophyll enthaltenden Pflanzen (S. 134).

2. Bei der gegenseit. Einw. vieler O-haltiger Verb., z. B. aus Natrium-peroxyd mit W.: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HOH = 2NaOH + O (s. S. 12 u. S. 168).

3. Durch Glühen vieler O-reicher Verb., z. B. von Quecksilberoxyd (HgO), Mangandioxyd: 3MnO<sub>2</sub> = 2O + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Manganomanganioxyd), Salzen der Perschwefelsäure, Permangansäure, Perborsäure usw.

4. Durch die Elektrolyse von Wasser oder Akalilauge (s. S. 129).

*Darst.* 1. Im kleinen meist durch Erhitzen von Kaliumchlorat, KClO<sub>3</sub>, welches dabei zuerst in Kaliumperchlorat u. dann in Kaliumchlorid (KCl)



u. Sauerstoff zerfällt:  $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + 2\text{O}_2$ ;  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 4\text{O}$ . Die Zersetzung erfolgt leichter u. bei niedriger Temp., wenn man etwas Mangandioxyd zusetzt, welches dabei nicht verändert wird (Katalyse S. 112).

2. Durch Erwärmen von konz. Schwefelsäure mit vielen O-reichen Verb., wie Mangandioxyd (Braunstein  $\text{MnO}_2$ ), Bariumperoxyd, Persulfaten, Permanganaten, Perboraten, Dichromaten usw. (s. diese); z. B.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4$  (Manganosulfat).

3. Chlorkalk,  $\text{Ca}(\text{ClO})(\text{Cl})$  mit W. u. etwas Kobalt- oder Cuprioxyd (als Katalysator) erhitzt, gibt leicht seinen O ab, ferner viele O-reiche Verb., z. B. Perborate, Percarbonate, in wäss. Lös. schon in der Kälte unter Mitwirkung best. Katalysatoren, z. B. Blut, Eisen-, Manganverb. (Anw. zur Darst. von Sauerstoffbädern, sog. Ozetbädern usw.).

*Techn. Darst.* 1. Verflüssigte Luft (S. 65) läßt man teilweise verdampfen; hierbei verflüchtigt sich der flüssige Stickstoff infolge seines niedrigeren Siedepunktes rascher u. man erhält so schließlich eine Flüss., welche bis 95 Proz. O enthält u. allmählich in Gasform übergeht.

2. Durch Elektrolyse des W. (s. oben Bild. 4).

3. Bariumoxyd, in einem Luftstrom auf  $500^\circ$ – $600^\circ$  erhitzt, nimmt aus demselben O auf u. geht in Bariumperoxyd über, welches bei  $800^\circ$  (durch Druckverminderung schon bei  $700^\circ$ ) wieder in  $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{O}$  zerfällt.

4. Calciumplumbat entwickelt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  Sauerstoff, worauf man durch Leiten von Luft über den erhitzten Rückstand wieder  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  erhält:  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaCO}_3 + \text{PbO} + \text{O}$  (Kassners Verfahren).

*Eigensch.* Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, lösl. in etwa 25 Vol. W. von  $15^\circ$ , bei  $-183^\circ$  zu einer hellblauen Flüss. vom spez. Gew. 1,12 verdichtbar (S. 45), welche bei  $-252^\circ$  zu Krist. erstarrt; ein Liter wiegt 1,43 g; sein spez. Gew. auf Luft als Einheit ist 1,109 (S. 26); geschmolzenes Silber absorbiert 18 Vol. O, den es erkaltend wieder abgibt.

Er kommt in eisernen Zylindern auf  $\frac{1}{100}$  seines Volums (auf 100 Atm.) zusammengedrückt in den Handel, verflüssigt läßt er sich, wie flüss. Luft, in offenen Gefäßen längere Zeit aufbewahren u. verwenden (s. S. 65).

Das Atomgew. des O = 16 dient als Einheit bei der Best. der Atomgew. (S. 120), das Mol.-Gew.  $\text{O}_2 = 32$  dient als Einheit bei der Best. des spez. Gew. der Gase (S. 64) u. des Mol.-Gew. aller Stoffe (s. S. 14).

Da O der Bestandteil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen in O alle Stoffe energischer u. leuchtender; glimmende Holzspäne verbrennen mit Flamme (S. 105), entzündeter Schwefel mit heller Flamme zu Schwefeldioxydgas ( $\text{SO}_2$ ), Phosphor mit blendender Flamme zu Phosphorperoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ); Stoffe, die in Luft erhitzt nur glühen, z. B. Kohle, Eisen, verbrennen unter Funkensprühen zu Oxyden.

Eine Mischung von Watte u. Kohlenpulver imprägniert mit flüss. O oder flüss. Luft dient als Oxyliquit als Sprengstoff (S. 120).

*Erkenn.* 1. An seinen erwähnten Eigensch., namentlich an der Entzündung glimmender Späne (s. aber Stickstoffoxydul).

2. In Gasgemengen, an deren Volumabnahme, wenn man sie mit Phosphor länger stehen läßt, welcher allen O bindet. 3. Die blaßrote Lös. von Brenzkatechin u. Ferrosulfat in Alkalilauge wird durch O-Spuren tiefrot.

4. Mit Stickstoffoxyd (NO) gemischt, bildet er braugelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd ( $\text{NO}_2$ ).



*Oxydation.* Alle Elemente, außer Fluor u. den Edelgasen, verbinden sich mit O; diese Vereinigung heißt *Oxydation*; man bezeichnet aber auch jeden chem. Vorgang als *Oxydation*, bei dem die Wertigkeit eines Elements erhöht wird, z. B. die Überführung von Ferrochlorid  $\text{FeCl}_2$  in Ferrichlorid  $\text{FeCl}_3$ , sowie den Eintritt von O-Atomen in eine Mol. an Stelle von H-Atomen unter W.-Abspaltung, z. B.  $\text{CH}_4\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die O-Verb. heißen *Oxyde*, *Oxydule* usw. (S. 149); die meisten *Oxyde* der Metalle sind *Basenanhydride*, die der Metalloide *Säureanhydride* (*Oxygenium* von *oxys* sauer, *gennao* erzeuge).

*Indifferente Oxyde*, welche sich von Metalloiden u. Metallen ableiten, bilden mit W. weder Basen noch Säuren, z. B. *Stickoxyd*, *Kohlenoxyd*, *Suboxyde*, *Metalldioxyde* usw.

Jede *Oxydation* ist mit *Wärmeentwicklung* verknüpft; erfolgt die *Oxydation* rasch, so wird häufig so viel Wärme entwickelt, daß die Temp. bis zur *Lichtentw.* steigt (S. 135), u. der Stoff verbrennt (s. unten); erfolgt die *Oxydation* sehr langsam, so ist die *Wärmeentw.* wegen des Verlustes durch *Strahlung* u. *Leitung* meist kaum nachweisbar.

*Verwesung* heißt die langsame *Oxydation* abgestorbener Lebewesen unter *Mitwirkung* von *Bakterien*; da hiebei die *Endprodukte* dieselben sind, wie bei der *Verbrennung* org. Stoffe, so kann man den Vorgang auch als *langsame Verbrennung* betrachten.

*Atmung* ist gleichfalls ein *langsamer Verbrennungsprozeß*; der ins Blut aufgenommene *Sauerstoff* verbindet sich unter *Mitwirkung* von *Enzymen* (S. 112) mit einem Teile der *Kohlenstoffverb.* des Blutes zu *Kohlendioxyd*, welches *ausgeatmet* wird, während die anderen *Oxydationsprodukte* durch den *Harn* usw. *ausgeschieden* werden; durch diesen *abbauenden Oxydationsprozeß* wird die *Körperwärme* erzeugt.

*Grüne Pflanzen* nehmen bei der *Atmung*, *Verbrennung*, *Verwesung* usw. gebildetes *Kohlendioxyd* ( $\text{CO}_2$ ) *vermittels* der *Spaltöffnungen* ihrer *Blätter* aus der *Luft* auf u. führen es unter *Mitwirkung* des *Chlorophylls* im *Tageslicht* über *Formaldehyd* in *Kohlenhydrate* (*Zucker*, *Cellulose*) über:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ ;  $6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; die *grünen Pflanzen* vollziehen also im *Lichte* einen *aufbauenden Reduktionsprozeß*, bei dem für eine *aufgenommene Mol. CO}\_2* eine *Mol. O}\_2* als *Gas* *abgegeben* wird.

*Verbrennung* im engeren Sinne heißt jede von *Licht* u. *Wärmeentw.* begleitete *Oxydation*; man nennt gew. nur solche Stoffe *brennbar*, welche, weil sie sich mit O verbinden, an der *Luft* *brennen* können.

*Verbrennung* im weiteren Sinne heißt jeder von *Licht* u. *Wärmeentw.* begleitete chem. Vorgang (S. 135); da das *Brennen* der Stoffe auf chem. Vorgängen beruht, so kann z. B. O an der *Luft* nicht *brennen*, weil darin kein Stoff ist, mit dem er sich *direkt* verbindet.

Hingegen kann O in H-, *Ammoniak*-, *Schwefelgas* *brennen* u. anderseits diese Gase im O, da sie sich mit O verbinden; *Chlorgas* verbindet sich nicht *direkt* mit O, ist daher nicht in diesem, folglich auch nicht in *Luft* *brennbar*; es verbindet sich aber mit H u. *brennt* daher in diesem aus denselben Gründen, wie H im *Chlor* *brennt*; *Leuchtgas* *brennt* an der *Luft*



u. folglich auch Luft (d. h. deren O) im Leuchtgas; Brennen u. Brennbarkeit sind also relative Erscheinungen (s. ferner Theorie der Flammen S. 136).

Jeder Stoff bedarf zur Einleitung seiner Verbrennung einer best. niedrigsten Temp., der Entzündungstemp.; er brennt entzündet aber nur weiter, wenn der Vorgang so viel Wärme entwickelt, daß neue Mengen des Stoffes die Entzündungstemp. erreichen.

Durch schnelles Abkühlen läßt sich jede Flamme auslöschten; z. B. hält man über eine Röhre, aus welcher Leuchtgas strömt, ein Drahtnetz u. zündet das Gas oberhalb des Drahtnetzes an, so kühlen die die Wärme leitenden Metalldrähte die Flamme so stark ab, daß das Gas zwischen dem Netze u. der Röhre sich nicht entzündet; hierauf beruht die Konstruktion der explosions-sicheren Gefäße (Petroleum- u. Benzinkannen), sowie der gegen schlagende Wetter benützten Davyschen Sicherheitslampe.

#### Aktiver Sauerstoff oder Ozon.

Molekelgewicht = 48. Entdeckt von Schönbein 1839.

Diese allotrope Modif. des Sauerstoffs (S. 30) heißt wegen ihrer kräftigen oxydierenden Wirkung aktiver Sauerstoff u. wegen ihres Geruches auch Ozon (ozo riechen).

Leitet man Ozon durch eine über 300° erhitzte Glasröhre, so geht es wieder in O über, wobei sich sein Volum um die Hälfte vergrößert; ferner ist das spez. Gew. des Ozongases um die Hälfte größer, als das des O, also 24 statt 16, folglich ist das Mol.-Gew. des Ozons 48, es besteht also 1 Molekel Ozon aus 3 Atomen O u. hat die Formel  $O_3$ .

Aus ozonreichem Sauerstoff u. aus flüss. Ozon läßt sich unbeständigeres Oxozon isolieren, dessen Mol. aus 4 Atomen O besteht.

*Vork.* In Spuren in der Luft, in der Nähe von Gradierhäusern, am Meeresstrand u. nach Blitzschlägen, ferner in den obersten Schichten der Atmosphäre, da hier ultraviolette Strahlen der Sonne ungeschwächt auf den O der Luft einwirken können. (s. auch Bild. u. Wasserstoffperoxyd).

*Bild.* 1. In Spuren bei allen Oxydationen, die hohe Temp. erzeugen, so wenn H oder gewisse Metalle, z. B. Magnesium, in O verbrennen; ferner wenn elekt. Funken durch O schlagen oder Platinstifte in flüss. O glühen, wobei sie nicht verändert werden (Beweis, daß Ozonbild. nur von der Temp., nicht von Oxydationsvorgängen abhängt).

2. Auch bei niederen Temp. entstehen Ozonspuren, z. B. beim Verdunsten großer Wassermengen im Sonnenlicht (s. Vork.), bei der elektrolyt. Zersetzung des W. (neben O, s. S. 126) an einer nicht oxydierbaren Anode, bei der Einw. von ultraviolett oder Radiumstrahlen auf O, bei der Einw. von Fluor (s. dieses) auf W., wobei aus dem W., neben HF. auch etwas Wasserstoffperoxyd,  $H_2O_2$ , entsteht.

Hierbei zerfallen die Mol. des O zuerst ganz oder teilweise in O-Atome, die sich dann größtenteils wieder zu  $O_2$ -Mol. u. zum geringen Teil zu  $O_4$ -Mol. verbinden; da mit zunehmender Temp. die  $O_3$ -Mol. wieder in  $O_2$ -Mol. zerfallen ( $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ ), so müssen die Gase rasch abgekühlt werden (S. 108).

Zur Bild. des Ozons bedarf es bedeutender Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität usw.; hieraus ergibt sich die größere Aktivität desselben; bei Oxydationen mit Ozon werden 32,4 Kalorien mehr frei als mit  $O_2$ ; als endotherme Verb. kann flüss. Ozon unter Explosion in O-Gas übergehen.



*Darst.* 1. Wird trockener O bei guter Abkühlung in besonderen Apparaten der stillen elekt. Entladung (S. 122) ausgesetzt, so steigt der Ozongehalt nach Größe der elekt. Entladung u. des Apparats bis zu 15 Proz. (Techn. Darst. zum Bleichen, ferner zum Reinigen von Trinkwasser).

2. Konz. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) entwickelt aus Persulfaten (z. B. aus  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) Sauerstoff, der bis 4 Proz. Ozon enthält.

3. Beim Leiten von O über feuchten Phosphor, ferner durch Eintragen von O-reichen Verb., wie Barium-, Natrium-, Wasserstoffperoxyd, oder von Salzen der Persäuren (z. B. von Permanganaten, Perboraten, Persulfaten, Perkarbonaten) in konz. Schwefelsäure erhält man O, der höchstens einige Zehntelproz. Ozon enthält.

*Eigensch.* Wird der nach vorstehenden Methoden erhaltene ozonhaltige Sauerstoff durch Abkühlen verflüssigt u. läßt man dann die Flüss. langsam verdunsten, so entweicht bei  $-182^\circ$  der O als Gas u. Ozon bleibt als tiefblaue Flüss. zurück, die bei  $-249^\circ$  krist. u. bei  $-120^\circ$  vergast, wobei unter Explosion plötzlicher Übergang in O-Gas erfolgen kann.

Gasförmiges Ozon ist in längeren Schichten bläulich, neutral, schon in Spuren charakt. riechend u. die Schleimhäute reizend, in W. mit neutraler Reaktion sehr wenig lösl., löslicher in Essigsäure oder Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe.

Da es ein Atom O unter Bild. von 1 Mol.  $\text{O}_2$  leicht abgibt, wirkt es im Gegensatz zu O schon bei gew. Temp. oxydierend, aber, wie viele andere Gase, nur dann, wenn es nicht ganz wasserfrei ist (S. 112); Leuchtgas, Terpentinöl, Phosphor entzünden sich darin, frisch ausgeglühtes Silberblech bedeckt sich mit schwarzem Silberdioxyd, weißes Bleihydroxyd geht über in braunes Bleidioxyd, schwarzes Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) in weißes Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ).

Mit gepulverten Alkalihydroxyden gibt es orange gefärbte Verb., anscheinend  $(\text{KOH})\text{O}_2$  usw., die mit Säuren  $\text{O}_2$  abspalten u. fälschlich ozonsaure Salze heißen.

Unges. K. W., z. B. Terpentinöl, absorbieren Ozon unter Bild. von meist explosiblen Additionsprodukten, welche *O z o n i d e* heißen (s. diese).

Es entfärbt alle Pflanzenfarben durch Oxydation (Anw. zum Bleichen) u. oxydiert viele andere org. Verb., oft unter deren Entzündung, weshalb Kautschukschläuche u. Korke bei der Darst. zu vermeiden sind.

*Erkenn.* 1. Mit Kaliumjodidlös. u. Stärkekleister getränktes Papier wird, je nach der Ozonmenge, schwachblau bis tiefblau, indem Ozon Jod freimacht:  $\text{O}_3 + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{KOH} + \text{J}_2$ ; freies Jod bläut aber Stärkekleister. 2. Guajakharzlösung wird durch Ozon gebläut.

3. Die erste Reaktion tritt auch bald ein mit Wasserstoffperoxyd, beide Reaktionen mit Chlor-, Brom- u. Stickstoffdioxydgas.

Um Ozon sicher zu erkennen, benutzt man Papier, befeuchtet mit der weingeistigen Lös. einer org. Verb., welche abgekürzt Tetramethylbase oder Arnoldsche Base heißt (s. diese); solches Papier wird nur durch Ozongas violett, durch Stickstoffdioxydgas hingegen gelb, durch Chlorgas oder Bromgas blau, durch Wasserstoffperoxyd nicht gefärbt.



## Verbindungen mit Wasserstoff.

Wasser,  $H_2O$ . Wasserstoffperoxyd,  $H_2O_2$ .

**Wasser**  $H_2O$  oder  $H^+O^-H$ . *Vork.* Frei, nie chem. rein, als See-, Fluß-, Quellwasser, in der Luft als Wolken, Nebel, unsichtbarer Wasserdampf, ferner als Regen, Eis, Schnee, Hagel, Reif; alle Stoffe enthalten an ihrer Oberfläche eine dünne Wasserschicht, die sie nur beim Erhitzen oder im Exsikkator abgeben (S. 46). Gebunden als Kristallw. in Mineralien u. als Hauptbestandteil aller Pflanzen u. Tiere.

*Bild.* 1. Bei der Verbrennung, Verwesung u. dem Lebensprozesse der Pflanzen u. Tiere, der Verb. von Säuren mit Basen zu Salzen (S. 153) usw.

2. Durch Verbrennen von H in Luft oder in Sauerstoff (O), wobei als Zwischenprodukt  $H_2O_2$  entsteht, wie beim Abkühlen einer H-Flamme an einem Eisstück nachweisbar ist:  $H_2 + O_2 = H_2O_2 = H_2O + O$ .

3. Aus 2 Volum H u. 1 Volum O (Synthese d. W.); diese Mischung heißt Knallgas, da sich beide Gase unter Explosion vereinigen, wenn man sie entzündet (s. S. 157); die Entzündungstemp. des Knallgases liegt bei etwa  $700^\circ$ , bei niedrigerer Temp. verbinden sich die Gase teilweise ohne Explosion (S. 6) u. ebenso aller H mit viel Luft gemischt über Palladiumschwamm geleitet, bei gew. Temp. (quant. Best. von H neben anderen oxydierbaren Gasen).

Verwandelt man das so in einem Eudiometer (S. 142) gebildete W. durch Erhitzen in Dampf, so ergibt sich, daß 3 Volume Knallgas 2 Volume Wasserdampf bilden (S. 10).

Die durch Vereinigung der Gase erzeugte Temp. beträgt gegen  $3300^\circ$ , die aus 2,02 g H u. 16 g O entwickelte Wärmemenge 58 große Kalorien (S. 117); von dieser hohen Temp. wird bei dem Knallgasgebläse Gebrauch gemacht, in welchem, um Explosion zu verhindern, beide Gase erst da zusammen treffen, wo die Verbrennung erfolgt; statt H wird auch Leucht- oder Acetylen-gas verwendet.

Viele schwerschmelzende Metalle, z. B. Platin, werden im Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht (autogenes Schweiß- u. Schneidverfahren des Eisens), gebrannter Kalk (CaO) oder Zirkondioxyd ( $ZrO_2$ ) schmelzen darin nicht, strahlen aber bei Weißglut intensives Licht aus (Anw. zur Projektion als Drummonds Kalklicht oder Zirkonlicht).

4. Leitet man H über glühende Metalloxyde, so werden manche unter  $H_2O$ -Bild. zu Metallen reduziert; z. B.  $CuO + 2H = Cu + H_2O$ .

Wägt man das Cuprioxyd (CuO) vor u. nach dem Versuche, ferner das gebildete W., so läßt sich aus dem Gewichtsverlust des CuO die in der erhaltenen Wassermenge vorhandene O-Menge u. dadurch die Zusammensetzung des Wassers berechnen (quant. Analyse des W. durch Synthese).

*Darst.* Man destilliert gew. W., d. h. man verwandelt es in Dampf u. verdichtet den Dampf durch Abkühlung (\*Aqua destillata); hierbei bleiben alle gelösten nichtflüchtigen Bestandteile zurück, während mit dem zuerst entstehenden Dampfe die im W. gelösten flüchtigen Stoffe (Luft, Kohlendioxyd, Ammoniak) entweichen, weshalb der erste Teil des Destillates unbrauchbar ist.

Durch Dest. von W. mit Pflanzenteilen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe enthalten, erhält man Destillate vom Geruch u. Geschmack der betr. Pflanzenteile, z. B. Bittermandelw. (\*Aqua Amygdalarum amara-



rum), Zimtw. (\*Aqua Cinnamomi), Fenchelw. (\*Aqua Foeniculi), Pfefferminzw., (\*Aqua Menthae piperitae), Rosenw. (\*Aqua Rosae).

Durch wiederholte Dest. aus Quarzgefäßen erhaltenes, in zugeschmolzenen Ampullen (kleinen, bauchigen Glasfläschchen) aufbewahrtes steriles W. findet med. Anw. als Ampullenwasser oder Ampura.

*Eigensch.* Flüssiges Wasser ist neutral, geschmack- u. geruchlos, kaum zusammendrückbar, ein schlechter Leiter der Wärme u. der Elekt., in dünnen Schichten farblos, in Schichten von 6 bis 8 m an deutlich blau (Farbe des Gletschereises u. vieler Seen; die grüne Farbe der Seen entsteht durch Beimischung kolloid gelöster gelber Pflanzen- oder Mineralstoffe).

Alkali- u. Erdalkalimetalle zersetzen W. bei gew. Temp. unter Bild. von H u. Metallhydroxyden (S. 156,<sub>2</sub>), Blei, Wismut, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold zersetzen W. auch bei Weißglut nicht, die übrigen Metalle nur bei höherer Temp. unter Bild. von H u. Metalloxyden; von Metalloiden zersetzt nur glühende Kohle W. (s. S. 157,<sub>1</sub>).

Der elekt. Strom zerlegt W. indirekt (s. S. 126) in 2 Vol. H u. 1 Vol. O; fängt man diese Gasmischung auf, so liefert jede Ampèremminute 10,4 cem Knallgas (Anw. als Knallgasvoltmeter).

W. besitzt für die meisten Verb. ein mehr oder minder großes Lösungsvermögen (S. 67), wobei es zuweilen chem. Verb. bildet, z. B. mit best. Oxyden Säuren oder Basen (S. 151 u. 152); häufiger bewirkt es Spaltung. Chem. rein leitet es den elekt. Strom nicht (Prüfung auf Reinheit).

Die Spaltung der Elektrolyte in Ionen beim Lösen in W., wobei dieses nicht am Vorgange teilnimmt, heißt elektrolyt. Dissoz. (S. 44).

Die Spaltung schwacher Säuren u. Basen unter Teilnahme der im W. vorhandenen Ionen desselben heißt hydrolyt. Dissoz. (S. 44).

Die Spaltung chem. Verb. unter Teilnahme der Mol. des W. heißt Hydrolyse; sie findet zuweilen schon bei gew. Temp. statt, z. B. bei manchen Metallhaliden, den Wismut- u. Antimonsalzen; bei org. Verb. findet Hydrolyse meist erst bei höherer Temp. statt u. heißt Verseifung.

Viele chem. Vorgänge werden durch Anwesenheit von W.-Dämpfen als Katalysator eingeleitet; z. B. verbinden sich viele Stoffe nicht mit ganz wasserfreiem O.

W. dient als Einheit bei der Best. des spezif. Gew. fester u. flüssiger Stoffe, sowie bei der Best. der spezif. Wärme (Wärmekapazität) aller Stoffe, da es die größte spez. Wärme besitzt (S. 22).

Das Gewicht von 1 cem W. bei 4<sup>0</sup> C. dient als die Gewichtseinheit Gramm.

Der Siedepunkt u. der Gefrierpunkt des W. dienen als Hauptfixpunkte bei der Darst. von Thermometern.

W. hat die größte Dichte bei 4<sup>0</sup> C., unter 4<sup>0</sup> dehnt es sich wieder aus, W. von 0<sup>0</sup> u. 9<sup>0</sup> hat gleiche Dichte; nähme die Dichte des W. (wie bei allen anderen Flüss.) bis zu seinem Gefrierpunkt zu, so würde sich alles W. der Seen u. Flüsse bei 0<sup>0</sup> in Eis verwandeln u. die Sommerwärme genüge nicht zum Auftauen; so aber wird W., sobald es sich auf 4<sup>0</sup> abkühlt, an seiner Oberfläche schwerer u. sinkt, während wärmeres, also leichteres W. an die Oberfläche kommt, bis die Temp. der ganzen Wassermasse 4<sup>0</sup> beträgt;



findet nun noch weitere Abkühlung statt, so bleibt das kältere, also leichtere W. an der Oberfläche, u. nur dieses erstarrt zu Eis.

W., welches Salze in Lösung enthält, also auch Meerw., gefriert erst unter  $0^{\circ}$  (S. 71) u. hat seine größte Dichte bei anderen Temp.

Festes Wasser oder Eis ist krist. W. u. entsteht bei  $0^{\circ}$ .

1 Volum W. von  $0^{\circ}$  gibt 1,07 Volume Eis von  $0^{\circ}$ , Eis hat also das spezif. Gew. 0,93 u. schwimmt daher auf W.; Eisblumen an Fenstern u. Schneeflocken bestehen aus hexagonalen Eiskriställchen.

Die Ausdehnung des W. beim Gefrieren bewirkt große mechan. Wirkungen in der Natur, da in Gesteine eingedrungenes W. diese beim Gefrieren zersprengt, so daß nach u. nach große Felsmassen zerfallen u. dann rascher verwittern. Eisenkugeln mit W. gefüllt u. verschlossen bis zur Eisbild. abgekühlt, werden zersprengt.

Bei starkem Druck schmilzt Eis schon unter  $0^{\circ}$  (S. 108); hierauf beruht das Fließen der Gletscher u. Gleiten der Schlittschuhe u. Schlitten.

Die zum Schmelzen des Eises nötige Wärmemenge (die Schmelzwärme) beträgt 79 große Kalorien; mischt man 1 kg W. von  $0^{\circ}$  u. 1 kg W. von  $79^{\circ}$ , so erhält man 2 kg W. von  $39,5^{\circ}$ , mischt man aber 1 kg Eis von  $0^{\circ}$  u. 1 kg W. von  $79^{\circ}$ , so erhält man 2 kg W. von  $0^{\circ}$ ; es wird also die Wärmemenge, welche im W. von  $79^{\circ}$  enthalten war, zum Schmelzen verbraucht.

Gasförmiges Wasser oder Wasserdampf entsteht schon bei gew. Temp. sowohl aus W. als auch aus Eis; dieser Übergang in Dampfform ist von Wärmebindung begleitet, u. die kühlere Temp. der Küstenländer rührt deshalb von der Verdunstung des Meerw. her; infolge der Mitverdunstung von W. sind die aus wäss. Flüss. entwickelten Gase stets feucht.

Bei  $100^{\circ}$  unter einem Drucke von 1 Atm. (S. 53) geht W. vollkommen in Gasform über (siedet); bei 4 Atm. Druck siedet es erst bei  $144^{\circ}$ , bei  $\frac{1}{2}$  Atm. Druck schon bei  $82^{\circ}$ ; bei sehr hoher Temp. zerfällt es in seine Elemente (s. thermische Dissoz., S. 44):  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}$ . W., welches Salze usw. gelöst enthält, siedet erst über  $100^{\circ}$  (s. S. 71).

Über  $365^{\circ}$  kann Wasserdampf durch keinen Druck verflüss. werden (S. 64).

1 Volum W. von  $100^{\circ}$  gibt 1696 Volume Wasserdampf von  $100^{\circ}$ ; 1 Liter Wasserdampf wiegt bei  $100^{\circ}$  u. 760 mm Druck 0,59 g, daher ist feuchte Luft leichter wie trockene, die das Litergew. 1,29 g hat. (Dampf u. Gas s. S. 63).

Beim Übergange von W. in Wasserdampf wird eine große Wärmemenge (Verdampfungswärme) gebunden u. beim Verflüssigen des Wasserdampfes wieder frei (Kondensationswärme); 1 Kilogramm Wasserdampf von  $100^{\circ}$  erwärmt beim Übergang in W. von  $100^{\circ}$  5,36 kg W. von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  oder 1 kg um  $536^{\circ}$ ; die Verdampfungswärme des W. beträgt also 536 große Kalorien.

Kristallw. s. S. 57, Konstitutionsw. s. S. 57. Verwittern u. Zerfließen d. Krist. s. S. 57 u. S. 76.

Natürliches Wasser löst stets von den Erdschichten, die es durchfließt, mehr oder weniger auf; außerdem enthält es Luft u. Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) u. löst durch letzteres auch in reinem W. unl. Calcium- u. Magnesiumcarbonat zu sauren Carbonaten (s. unten).

Hartes Wasser heißt solches, das viele Calcium- u. Magnesiumsalze enthält, weiches W. solches, das wenig feste Bestandteile enthält; wegen



der Bild. unlösl. Kalkseifen ist hartes W. zum Waschen nicht brauchbar (s. Seifen) u. Hülsenfrüchte kochen darin nicht weich, da deren Eiweißstoffe mit den Kalksalzen unlösl., harte Verb. bilden.

Beim Kochen des harten W. entweicht  $\text{CO}_2$ , wodurch die als saure Carbonate gelösten Carbonate des Calciums u. Magnesiums als neutrale Carbonate ausfallen (Kesselsteinbild.):  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Absolute oder Gesamthärte ist die Härte des W. vor dem Kochen, permanente oder bleibende Härte die nach dem Kochen bleibende, durch Sulfate des Calciums u. Magnesiums bewirkte, temporäre Härte oder vorübergehende Härte die beim Kochen verschwindende.

Man bestimmt die Härte durch Seifenlös., deren Wirkungswert mit einer best. Menge eines Kalksalzes festgestellt ist; es bildet sich unl. Kalkseife, u. erst, wenn alle Calcium- u. Magnesiumsalze gefällt sind, entsteht durch die jetzt unzersetzt bleibende Seife ein lange bestehender Schaum. Man mißt die Härte nach Härtegraden; ein Härtegrad entspricht 1 Gewtl. Calciumoxyd, CaO, in 100 000 Gewtl. W. Natürliches W. unterscheidet man als:

1. Regen- u. Schneewasser (Meteowasser) ist fast reines W.
2. Brunnen- oder Grundwasser ist meistens hart (s. oben).
3. Flußwasser ist meistens weich, da es während des Fließens das Kohlendioxyd u. folglich die gelösten Ca- u. Mg-Carbonate verliert.
4. Mineralwässer haben höhere Temp. (Thermen, Thermalwässer) oder enthalten größere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe wie gew. W. Sauerlinge enthalten viel freie Kohlensäure, die alkalischen außerdem kohlensaures Natrium, die salinischen Kochsalz gelöst, Bitterwässer enthalten viel Magnesiumsalze, Schwefelwässer Schwefelwasserstoff, Radioaktive Wässer Emanation (s. S. 141).

Solen enthalten Kochsalz, auch Brom- u. Jodsalze; Stahlwässer Eisensalze.

5. Meerwasser unterscheidet sich von allen anderen Wässern durch seinen hohen Kochsalzgehalt, der durchschnittlich 2,7 Proz. beträgt, ferner enthält es noch etwa 1 Proz. Brom-, Jod-, Calcium-, Magnesiumverb. usw.

6. Trinkwasser. Als solches dient neben Quellw. auch W. aus Flüssen u. Seen. Von beigemengten, unlösl. Stoffen wird es gereinigt, indem man es durch mit Kies gefüllte Behälter filtriert.

Es darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure u. nur kleine Mengen von Chlor-, Salpetersäure-, Schwefelsäureverb., org. Verb. enthalten u. nicht zu hart sein. Trinkw. ist nicht deshalb zu verwerfen, weil es diese Verb. enthält, sondern weil dieselben tierische Zersetzungsprodukte, welche direkt schwer nachweisbar sind, im W. vermuten lassen. Reinigung durch Ozon s. S. 162.

7. Abwässer oder Abfallwässer, d. h. die aus Fabriken, Hüttenwerken, Abortspülungen, Schlachthäusern usw. stammenden verunreinigten W. dürfen nicht direkt in kleine Flüsse geleitet, sondern müssen vorher gereinigt werden, was in Klärteichen (oft unter Zusatz von Fällungsmitteln), durch Rieselfelder usw. geschieht; beim Leiten der Abwässer in größere Flüsse erfolgt durch deren O-Gehalt, unter Mitwirkung von Bakterien, rasche Selbstreinigung.

### Wasserstoffperoxyd. $\text{H}_2\text{O}_2$ oder $\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}$ , Hydroperoxyd.

*Vork.* In geringen Mengen im Regen u. Schnee, in der Luft der Nadelholzwälder, als Folge der Oxydation des von diesen verdunstenden Terpentins, am Meeresstrand u. an Gradierhäusern als Folge der Verdunstung von W. (s. Bild.); in vielen tierischen u. pflanzlichen Flüss. als Nebenprodukt des Lebensprozesses.

*Bild.* Bei der freiwilligen Oxydation der meisten anorg. u. org. Stoffe an feuchter Luft (Liegen von feuchtem Phosphor, Verdunsten aeth. Öle), ferner überall wo Wasserstoff oder  $\text{H}_2\text{O}$  bei hoher Temp. mit O, oder wo uasz. H. mit O bei gew. Temp. zusammentrifft; bei ersteren Vorgängen ist



rasche Abkühlung nötig, da der Prozeß sonst bei zu hoher Temp. umgekehrt verläuft:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

Bei solchen Vorgängen werden durch den reduzierenden H die Doppelbindungen der O<sup>-</sup>O-Mol. gelöst u. es lagert sich dann der H an die entstandene Gruppe  $\text{O}^-\text{O}^-$  an; da nasz. H auch bei Einw. von ultraviolettem Licht oder hoher Temp. auf W. entsteht, so bildet sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch beim Verdunsten großer Wassermengen am Sonnenlicht (Wirkung der Rasenbleiche), bei der stillen elekt. Entladung in einem Gemenge von H mit 3 Proz. O, bei Verbrennungen an feuchter Luft, beim Aufspritzen von  $\text{H}_2\text{O}$  auf einen glühenden Nernststift (s. Nernstlicht), beim Abkühlen einer H-Flamme an einem Eisstück (S. 163).

Ferner bildet sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Rosten von Metallen oder wenn man feingepulverte Metalle (Zinkstaub, Palladium usw.) mit W. u. Luft schüttelt.

*Darst.* 1. Man trägt Bariumperoxyd in verd. Schwefelsäure bis zur Neutralisation ein, filtriert das unlös. Bariumsulfat ab:  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , u. erhält so eine wäss. Lös. mit 3 bis 4 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

2. Man destilliert im Vakuum Natriumperoxyd mit verd. Schwefelsäure:  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , wobei man eine etwa 30 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende wäss. Lös. gewinnt.

3. Man verreibt Kaliumpersulfat mit Kaliumsulfat u. ziemlich konz. Schwefelsäure u. saugt die gebildete wäss. Lös. mit etwa 30 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  von dem sich abscheidenden Kaliumhydrogensulfat ab:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Oder man destilliert elektrolyt. hergestellte Überschwefelsäure mit Wasserdampf:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

4. Verd. Lös. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welche die mitentstehenden Nebenprodukte enthalten u. für viele Zwecke Anw. finden, erhält man bei der Einw. von verd. Säuren auf Persulfate, Percarbonate, Perborate; Pergenol ist ein Gemenge von Natriumperborat u. Weinsäure, welches mit W. eine Lös. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefert:  $4\text{NaBO}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}_2$ .

5. Wasserfrei enthält man es, indem durch Abdampfen die verd. Lös. bei nicht über 70° auf einen Gehalt von 45 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dann im Vakuum auf 85 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  konzentriert wird, worauf beim starken Abkühlen der letzteren Lös. wasserfreies  $\text{H}_2\text{O}_2$  auskrist.

*Eigensch.* Bittere, neutrale, dicke ätzende, langsam verdunstende, in dicker Schicht blaue Flüss., vom spezif. Gew. 1,5, leichtl. in W. mit saurer Reaktion (S. 150), abgekühlt zu bei -2° schm. Krist. erstarrend.

Es findet Anw. in wäss. Lös. mit 3 Gew. Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Hydrogenium peroxydatum solutum, mit 30 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Perhydrol; mit manchen Salzen gibt es Verb., in denen es das Kristallw. vertritt, mit Säuren u. Säureanhydriden bildet es Persäuren (S. 152), mit einigen org. Stoffen bildet es feste, 25 bis 35 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Verb.; solche Verb. mit Harnstoff sind Ortizon u. Perhydrit, die mit W. starke Lös. von freien  $\text{H}_2\text{O}_2$  geben (Anw. für Mundwasser usw.).

Enthält  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder seine konz. Lös. Spuren fester Stoffe (z. B. Staub), so beginnt es schon bei +20° langsam, stärker erwärmt oft unter Explosion, zu zerfallen; diesen Zerfall bewirken durch Katalyse (S. 112) auch Spuren von feingepulvertem Platin, Gold, Silber, Manganperoxyd, Kohle, kolloider Lös., vieler tierische u. pflanzliche Säfte (Peroxydasen).

Ferner zerfällt  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Spuren von Alkalien, wie sie Glasgefäße abgeben, sowie bei Berührung von deren rauher Innenseite, weshalb man konz. Lös. in Glasgefäßen aufbewahrt, die innen mit Paraffin überzogen sind. Verdünnt ist es bei Gegenwart mancher org. Verb. (s. oben), oder von etwas Säure, auch beim Erhitzen, ziemlich beständig.

Es wirkt kräftig oxydierend, da infolge seiner leichten Zersetzung



barkeit nasz. O auftritt, zerstört daher viele Farbstoffe ohne Nebenwirkung, da es nur  $H_2O$  abspaltet (Anw. zum Bleichen von Elfenbein, Straußenfedern, Blondmachen dunkler Haare), oxydiert schwarzes Bleisulfid zu weißem Bleisulfat (Anw. zum Regenerieren dunkel gewordener Ölgemälde), schweflige Säure zu Schwefelsäure, arsenige Säure zu Arsensäure usw.

Es fällt aus alkal. Plumbosalzlös. braunes Bleidioxid ( $PbO_2$ ), welches durch überschüssiges  $H_2O_2$  in gelbes Bleioxyd ( $PbO$ ) übergeht (s. unten) u. oxydiert rote Chromsäurelös. zu blauer Überchromsäurelös. (s. unten).

Es wirkt auch kräftig reduzierend auf wenig beständige Oxyde oder sauerstoffreiche Verb., indem deren O-Atome mit dem einen lose gebundenen O-Atom des  $H_2O_2$  freie O-Molek. bilden.

Z. B. zersetzt es sich langsam mit Ozon:  $O_3 + H_2O_2 = 2O_2 + H_2O$ , reduziert Silberoxyd zu Silber:  $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$ , Bleidioxid zu Bleioxyd:  $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$ , die Lös. von rotem Kaliumpermanganat zu farblosem Mangansulfat:  $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$  (quant. Best. von  $H_2O_2$  in Lös. mit einer Normallös. von  $KMnO_4$ , s. S. 49, b), Chlorkalk zu Chlorcalcium:  $CaCl(OCl) + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$  (Darst. von Sauerstoff).

Salze des Wasserstoffperoxyds. Die wäss. Lös. von  $H_2O_2$  reagiert sauer u. ist eine schwache Säure, deren Salze Perhydrole oder Peroxyde heißen; dieselben enthalten wie  $H^+O^-O^-H$  zwei unter sich ver-

kettete O-Atome, z. B.  $Ba \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$  u.  $Zn \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ , u. entstehen meist durch Einw. von

$H_2O_2$  auf die betr. in W. gelösten oder suspendierten Metallhydroxyde; sie sind unlösl. in W., geben leicht O ab u. wirken daher wie  $H_2O_2$  oxydierend, geben mit verd. Säuren  $H_2O_2$ , konz. sauerstoffhaltige Säuren machen aus ihnen O (neben Ozon) frei.

Isomer den Peroxyden sind manche Metalloxyde, z. B.  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ , welche mit verd. Säuren kein  $H_2O_2$  abspalten u. Dioxyde heißen; in ihnen sind die O-Atome nicht unter sich verkettet wie in den Peroxyden sondern einzeln an vierwert. Metalle gebunden, z. B.  $O^=Mn^=O$ .

*Erkenn.* 1. Die überschüssige, rote Lös. von Chromsäure oxydiert es zu tiefblauer Überchromsäure (s. diese), welche rasch unter Entfärbung in Chromsäure u. O zerfällt, beim Schütteln mit Äther aber von diesem gelöst wird u. dann beständiger u. bei Spuren von  $H_2O_2$  besser erkennbar ist.

2. Die farblose Lös. von Titandioxid in verd. Schwefelsäure oxydiert es zu tiefgelbem Titantrioxyd,  $TiO_3$  (s. dieses).

3. An der Bläuung von Jodkaliumstärkelös. oder Guajakharzlös. sowie an der Entfärbung von Indigoblaulös. (S. 168); diese Reaktionen treten mit stark verd. Lös. des  $H_2O_2$  nur langsam ein, hingegen rasch bei Gegenwart von sehr wenig Ferrosulfatlös., während Ozon, salpetrige Säure, Chlor diese Reaktionen sofort auch ohne Ferrosulfatlös. geben.

## 2. Schwefel oder Sulfur.

Atomgewicht 32 = S. Schon im Altertum bekannt.

*Vork.* 1. Krist. in großen Lagern, oft mit Gips usw. gemengt, in vulkanischen Gegenden, jedenfalls oft aus den Vulkangasen Schwefeldioxyd ( $SO_2$ ) u. Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) entstanden (S. 171). In Louisiana unter weichen Erdschichten, die bergmännische Gewinnung nicht gestattetn.



Eine Insel der Neuhebriden besteht fast ganz aus Schwefel.

Amorph abgelagert in manchen Algen u. den Schwefelbakterien; letztere nehmen bei der Eiweißfäulnis gebildeten  $H_2S$  auf, oxydieren dessen  $H_2$  zu  $H_2O$  u. lagern den S als Körnchen in sich ab; fehlt es an  $H_2S$ , so oxydieren sie den abgelagerten S. u. scheiden ihn als Schwefelsäure aus, den das Calciumcarbonat des Erdbodens als Calciumsulfat bindet.

2. Gebunden an Metalle in vielen Mineralien, welche nach ihren physik. Eigensch. als Blenden, Glanze u. Kiese unterschieden werden; z. B. als Zinkblende  $ZnS$ , Bleiglanz  $PbS$ , Eisenkies  $FeS_2$ .

In den schwefelsauren Salzen, namentlich als Calciumsulfat,  $CaSO_4$ .

3. Organisch gebunden in versch. Tier- u. Pflanzenstoffen, z. B. im Eiweiß, Speichel, in der Galle, im Senföl, Cystin, in den Steinkohlen.

*Darst.* 1. In Sizilien wird es durch Ausschmelzen aus dem begleitenden Gestein (der Gangart) erhalten, wobei brennender Schwefel die nötige Wärme liefert.

2. In Louisiana durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die unterirdischen Schwefellager u. Heben des geschmolzenen S. mit Druckluft durch eiserne Röhren an die Erdoberfläche, worauf man den Rohschwefel in großen Holzkisten erkalten läßt u. in Würfel schneidet.

3. Bei der Sodadarst. nach LEBLANC erhält man Schwefelcalcium,  $CaS$ , als Nebenprodukt, woraus Schwefel gewonnen wird (s. Sodarückstände).

4. Leuchtgasreinigungsmasse enthält den Schwefel des Leuchtgases, der durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf gewonnen wird.

5. Durch Erhitzen des Minerals Eisenkies bei Luftabschluß:  $3FeS_2 = S_2 + Fe_2S_3$ , oder beschränktem Luftzutritt:  $2FeS_2 + 5O = Fe_2O_3 + SO_2 + 3S$ .

Der nach den vorerwähnten Darst. erhaltene Rohschwefel bildet graue Massen; er wird zur Reinigung sublimiert, d. h. erhitzt u. der entweichende Schwefeldampf in gemauerte Räume geleitet, wo dann der Schwefel ausfällt als feines, kristallin. Pulver (Schwefelblumen, Flores Sulfuris \*Sulfur. sublimatum); dieses enthält stets schweflige Säure, bzw. Schwefelsäure, oft auch Schwefelarsen, welche durch verd. Ammoniaklös. u. nachheriges Waschen mit W. entfernt werden (\*Sulfur depuratum).

Werden die Räume nicht gekühlt, so erwärmen sie sich so stark, daß der Schwefel schmilzt; dieser wird in Holzformen gegossen u. bildet so den auf dem Bruche kristallinischen Stangenschwefel (Sulfur citrinum).

*Eigensch.* Gelbe, spröde, aus rhombischen Oktaedern bestehende kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,05. S wird durch Reiben elekt., ist unlösl. in W., etwas lösl. in Wg. u. Ä., leichl. in Schwefelkohlenstoff u. Schwefeldichlorid, ziemlich lösl. in fetten u. äther. Ölen (z. B. Terpentinöl). Lös. in Ersteren finden med. Anw. als *Oleum Lini sulfuratum*, *Mitigal* usw.

Bei  $114^\circ$  schmilzt er zu einer gelben, dünnen Flüss., die weiter erhitzt immer brauner u. zähflüssiger wird; von  $160^\circ$  an wird er langsam wieder dünnflüssiger, bei  $445^\circ$  verwandelt er sich in einen braungelben Dampf, der mit steigender Temp. immer heller wird (Ursache s. unten).

An der Luft auf  $260^\circ$  erhitzt, entzündet er sich u. verbrennt mit blauer Flamme zu charakt. riechendem Schwefeldioxydgas ( $SO_2$ ) u. dient daher, ebenso wie mit S überzogene Wollfäden (Schwefelfäden) u. Leinwandstreifen (Schwefelspäne), zum Desinfizieren u. Bleichen (Schwefeln).



Nächst O hat S die größte Affinität zu den anderen Elementen u. vereinigt sich mit diesen (außer mit Fluor u. den Edelgasen) oft in mehreren Verhältnissen u. meist schon direkt beim Erhitzen.

Die Verb. des S mit Metallen entsprechen meist in der Zusammensetzung den Verb. des O, u. heißen Sulfide, bzw. Polysulfide; erstere sind Salze des Wasserstoffsulfids ( $H_2S$ ), letztere der Wasserstoffsulfide ( $H_2S_x$ ).

Außer rhombischem Schwefel (Alphaschwefel, S. 54) kennt man noch einige polymorphe Formen, die aber nur oberhalb best. Temp. bestehen, z. B. den monoklinen Schwefel (Betaschwefel); dieser entsteht, wenn man geschmolzenen, nicht über  $116^\circ$  erhitzten rhomb. S langsam erkalten läßt; die biegsamen, gelbbraunen, monoklinen Prismen, spezif. Gew. 1,96, werden allmählich hart u. trübe u. zerfallen dann zu einem gelben Pulver, das aus rhomb. S besteht (metastabiler Zustand S. 54); aus ihren Lös. in Schwefelkohlenstoff usw. scheiden sich beim Verdunsten alle Modif. des S. in der rhomb. Form ab.

Die Siedepunkterhöhung der Lös. der krist. Modif. ergab, daß deren Mol. aus acht Atomen, die der Lös. der amorphen (Gamma-) Modif. ergab, daß deren Mol. aus sechs Atomen bestehen; ebenso ergab die Best. der Dampfdichte, daß die Mol. des gelben Dampfes aus acht Atomen, die des braunen Dampfes aus sechs Atomen bestehen u. die des wieder gelben Dampfes bei  $800^\circ$  nur noch aus zwei Atomen.

**Amorpher Schwefel** ist in versch. Modif. bekannt.

Plastischer Schwefel entsteht durch rasches Abkühlen von weit über den Schmelzpunkt erhitztem Schwefel, z. B. durch Eingießen in kaltes W., wobei durch die plötzliche Herabsetzung unter den Erstarrungspunkt der in einer zähflüss., metastabilen Form bestehen bleibt; dieselbe bildet eine amorphe, braungelbe, durchsichtige, plastische Masse, die allmählich wieder fest u. trübe wird, indem sie in die rhomb. Modif. übergeht.

Läßt man geschmolzenen, nicht überhitzten Schwefel langsam abkühlen, so wird er wieder dünnflüss. u. erstarrt schließlich u. ebenso beim Eingießen in kaltes W. zur gelben, rhomb. Modifikation.

Gammenschwefel, eine amorphe, gelbe, in Schwefelkohlenstoff unl. Modif. ist im plastischen u. dem daraus entstehenden rhomb. Schwefel u. daher auch in den Schwefelblumen enthalten u. zwar um so mehr, je stärker der zähflüss. Schwefel vor dem Abkühlen erhitzt wurde.

Gefällter Schwefel, Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac Sulfuris, fällt aus der wäss. Lös. der Alkalipolysulfide durch Säuren z. B.  $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S$  (fügt man Metallpolysulfidlös. zu überschüssiger Säure, so scheidet sich Wasserstoffsulfid, S. 172, ab).

Diese Modif. gibt bei ihrer Abscheidung der betr. Flüss., durch anwesenden kolloiden S, ein milchiges Aussehen u. bildet ein amorphes, feines, weißgraues Pulver, löslich in Schwefelkohlenstoff u. sich bei dessen Verdunsten wieder in rhomb. Krist. abscheidend.

Kolloider Schwefel wird aus der bei Darst. des gefällten S entstehenden, kolloiden, milchigen Lös. durch Kochsalz abgeschieden u. findet, mit Eiweiß als Schutzkolloid gemengt, med. Anw. als Sulfoid, Sulfidal.

In versch. org. Flüss., in flüss. Ammoniak, in geschmolzenen Borax u. anderen Schmelzen lösen sich versch. Modif. des S auf u. zwar zeigt mit Zunahme der Dispersion die Lös. im reflektierten Lichte rote, grüne, blaue bis violette Färbung; es ist daher wahrscheinlich, daß die Farben des Ultramarins u. der org. Schwefelfarbstoffe durch kolloid gelösten S verursacht werden.

*Erk.* 1. Alle Modif. schmelzen beim Erhitzen u. verflüchtigen sich schließlich als gelber, bzw. brauner Dampf; tritt dabei Luft zu, so verbrennen sie mit blauer Flamme zu charakt. riechendem Schwefeldioxydgas,  $SO_2$ .



2. Alle Schwefelverb. liefern mit Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) auf Kohle geglüht Schwefelnatrium (Hepar,  $\text{Na}_2\text{S}$ ), welches mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, oder mit W. befeuchtet auf einer Silbermünze einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber verursacht (sog. Heparreaktion).

3. Nachweis leichtflücht. S-Verb. durch die Elementaranalyse s. diese.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$ . Wasserstoffpersulfide,  $\text{H}_2\text{S}_x$ .**

**Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid,  $\text{H}_2\text{S}$ .**

*Vork.* In Vulkangasen, vielen Eruptivgesteinen, Schwefelwässern.

*Bild.* 1. Als Produkt der Eiweißfäulnis im giftigen Kloakengas, in faulen Eiern, in den Darmgasen, pathologisch im Harn usw.

2. Bei der trockenen Dest. der Steinkohlen (Vork. im Leuchtgas).

3. Durch Erhitzen von Schwefel oder vieler Sulfide der Schwermetalle im H-Strome, z. B.  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H} = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$ .

4. Durch Einw. von nasz. H (z. B. von  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf gelöstes Schwefeldioxyd:  $\text{SO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ .

*Darst.* Durch Einw. verd. Salz- oder Schwefelsäure auf Ferrosulfid:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ , rein auf Calcium- oder Antimonsulfid.

*Eigensch.* Giftiges Gas, bei Rotglut in  $\text{H}_2 + \text{S}$  zerfallend, wie faule Eier riechend, 1,18 mal schwerer als Luft, entzündet zu Schwefeldioxyd u. W. verbrennend:  $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ; fehlt es hierbei an O, so scheidet sich Schwefel ab:  $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$ .

Bei  $-62^\circ$  verdichtet es sich zu einer Flüss., welche chem. sehr indifferent ist u. bei  $-85^\circ$  krist. (S. 65). 1 Vol. W. von  $15^\circ$  löst 3,2 Volum  $\text{H}_2\text{S}$  (Aqua hydrosulfurata, Schwefelwasserstoffwasser).

$\text{H}_2\text{S}$  ist ein starkes Reduktionsmittel, daher wird er in wäss. Lös. durch manche sauerstoffreiche Verb., wie Chromsäure, Salpetersäure, Permanganate,  $\text{H}_2\text{O}_2$  usw., ferner durch den Luftsauerstoff unter Abscheidung von S zu W. oxydiert:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ; starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, Bleidioxyd, können  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas entzünden, gemischt mit O explodiert es beim Anzünden.

Chlor, Brom u. Jod zersetzen die wäss. Lös. oder das Gas unter S-Abscheidung, indem sie sich mit dessen H verbinden:  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{S}$ ; ebenso wirkt Schwefeldioxyd:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . (S. 168).

Schwefelwasserstoffsäure Salze oder Sulfide (Sulfurete).

Die wäss. Lös. von  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert schwach sauer u. bildet mit den Lös. der Metallsalze, bzw. beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in diese Lös., Sulfide.

Viele Metalle zersetzen in der Hitze  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas unter Bild. von Sulfiden u. Freiwerden von H, alle Metalloxyde unter Bild. von Sulfiden u. W.

Manche Metalle, Metalloxyde u. viele Schwermetallsalze zersetzen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas schon in der Kälte, weshalb sich Silber, Kupfer, Bleiweiß usw. an der Luft schwärzen, da diese stets kleine Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  enthält.

Saure Sulfide sind nur von Alkali- u. Erdalkalimetallen bekannt, z. B. KSH Kaliumhydrosulfid,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  Calciumhydrosulfid; sie lösen sich in W. mit alkalischer Reaktion (S. 84) u. hießen daher früher Sulfobasen.

In den wäss. Lös. der Metallsalze erfolgt Bild. von Sulfiden schon in der Kälte u. sehr rasch; wegen dieses Verhaltens ist  $\text{H}_2\text{S}$ , sowie dessen



wäss. Lös., ein wichtiges Reagenz u. Scheidungsmittel für die Metalle, die dadurch in 3 Gruppen von Sulfiden trennbar sind (S. 48), nämlich in

1. Sulfide, welche in W. u. verd. Säuren unlösl. sind,
2. Sulfide, welche in W. unlösl. sind, aber von verd. Säuren unter Bild. von  $H_2S$  zersetzt werden,
3. Sulfide, welche in W. löslich sind.

Man benutzt dieses Verhalten bei der chem. Analyse zur Trennung von Gemengen der Metalle, bzw. Metallsalze, in 3 Gruppen, indem man in deren, vorher mit einer Säure versetzte Lös.  $H_2S$  einleitet, worauf die Metalle der ersten Gruppe als Sulfide ausfallen; trennt man nun diese durch Filtration u. neutralisiert das Filtrat, so lassen sich hieraus die Metalle der zweiten Gruppe als Sulfide fällen, während die der dritten Gruppe gelöst bleiben.

Die einzelnen Sulfide einer jeden Gruppe sind dann durch spezielle Reaktionen leichter nebeneinander nachzuweisen (S. 49).

Manche Sulfide besitzen eine charakt. Färbung, so daß  $H_2S$  auch zur Erkennung für einzelne Metalle dient; z. B. fällt er aus Antimonverb. orangefarbenes Schwefelantimon, aus Arsenverb. gelbes Schwefelarsen, aus Zinkverb. weißes Zinksulfid, aus Manganverb. fleischfarbendes Manganosulfid, da aber Mangan-, Ferro- u. Zinksulfid in Säuren lösl. sind, so fällt  $H_2S$  dieselben erst, wenn die frei werdende Säure neutralisiert wird, bzw. statt  $H_2S$  lösl. Sulfide zur Fällung dienen, z. B.  $FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4$ ;

*Erkenn.* 1. Fast alle Sulfide entwickeln mit Säuren  $H_2S$ -Gas, das durch seinen Geruch u. die Schwärzung, welche mit Bleisalzlös. getränktes Papier darin erleidet (Bild. v. Schwefelblei) erkannt wird.

2. Nitroprussidnatrium (s. dieses) färbt die wäss. Lös. der Sulfide violett, die Lös. von  $H_2S$  erst bei Gegenwart von Alkalilauge.

3. Unl. Sulfide führt man durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten in W. lösl. u. von Säuren zersetzbare Alkalisulfide über (Nachweis nach S. 171<sub>2</sub>).

**Wasserstoffsulfide**,  $H_2S_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ), entstehen, wenn man die wäss. Lös. eines Polysulfids in verd. überschüssige Salzsäure tropft (nicht umgekehrt, s. S. 170): z. B.  $CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$ . Sie bilden dicke, gelbe, übelriechende Flüss., bleichen organische Farbstoffe u. zerfallen allmählich, rascher beim Erhitzen, in  $H_2S + S$ . Durch frakt. Dest. im Vakuum wurde farbloses Hydrodisulfid,  $H_2S_2$  u. Hydrotrisulfid,  $H_2S_3$ , isoliert.

Salze der Wasserstoffsulfide oder Polysulfide, z. B.  $K_2S_3$ ,  $CaS_3$ , entstehen z. B. durch Schmelzen entspr. Mengen der Metalle mit S, bzw. Kochen der Alkalisulfide mit S; s. ferner Kaliumpolysulfide.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Schwefelsequioxyd,	$S_2O_2$ .	Unterschweflige Säure,	$H_2S_2O_4$ .
Schwefeldioxyd,	$SO_2$ .	Schweflige Säure,	$H_2SO_3$ .
		Dischweflige Säure,	$H_2S_2O_6$ .
Schwefeltrioxyd,	$SO_3$ .	Schwefelsäure,	$H_2SO_4$ .
		Dischwefelsäure,	$H_2S_2O_7$ .
Schwefelheptoxyd,	$S_7O_7$ .	Überschwefelsäure,	$H_2S_7O_8$ .
Oxyschwefelsäure,	$H_2SO_5$ .	Trithionsäure,	$H_2S_3O_6$ .
Thioschwefelsäure,	$H_2S_2O_3$ .	Tetrathionsäure,	$H_2S_4O_6$ .
Dithionsäure,	$H_2S_2O_6$ .	Pentathionsäure,	$H_2S_5O_6$ .

Von den letzterwähnten sechs Säuren kennt man keine Anhydride.

Nur Schwefelsäure, Di- u. Oxyschwefelsäure, sowie deren Salze werden aus saurer Lös. durch Bariumsalzlös. gefällt (S. 178<sub>1</sub>).

Mit 1 S-Atom in der Mol. kennt man also  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_5$ , mit 2 S-Atomen  $H_2S_2O_3$ ,  $H_2S_2O_4$ ,  $H_2S_2O_5$ ,  $H_2S_2O_6$ ,  $H_2S_2O_7$ ,  $H_2S_2O_8$ .

Schwefelsäure, Di-, Über- u. Oxyschwefelsäure sind rein darstellbar, die anderen sind nur in wäss. Lös. oder in ihren Salzen.



Die vier Säuren mit 6 O-Atomen heißen Polythionsäuren (polysulfid, theion Schwefel).

**Schwefeldioxyd**, Schwefligsäureanhydrid,  $\text{SO}_2$ .

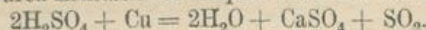
*Vork.* In den Vulkangasen; in geringer Menge in der Luft dort, wo viele Steinkohlen gebrannt oder Schwefelerze geröstet werden.

*Bild.* 1. Beim Verbrennen von Schwefel, beim Rösten, d. h. Erhitzen unter Luftzutritt, von Sulfiden der Schwermetalle, wobei es den Pflanzenwuchs schädigenden Hüttenrauch bildet.

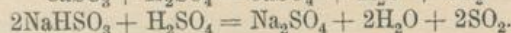
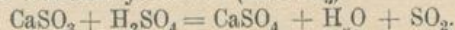
2. Durch Reduktion von konz. Schwefelsäure beim Erhitzen mit Metallen (S. 156, 1), mit Kohle:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ , oder mit Schwefel:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ .

3. Durch Erhitzen von Schwefel mit Oxyden der Schwermetalle:  $2\text{CuO} + 3\text{S} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2$ .  $\text{MnO}_2 + 2\text{S} = \text{MnS} + \text{SO}_2$ .

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Kupfer mit konz. Schwefelsäure:



2. Durch Einw. von Schwefelsäure auf billige Sulfite, wie Calciumsulfid ( $\text{CaSO}_3$ ) oder Natriumhydrosulfid ( $\text{NaHSO}_3$ ):



3. Im Großen durch Verbrennen von Schwefel, häufiger durch Rösten von Schwefelerzen (S. 169, 2), z. B. von Eisenkies:  $2\text{FeS}_2 + 11\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ , ferner von Leuchtgasreinigungsmasse (S. 169, 4), Leblancsodarückständen (s. Soda); aus dem Mineral Kieserit (Magnesiumsulfat) durch Glühen mit Kohle:  $2\text{MgSO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{MgO}$ .

4. Als Nebenprodukt bei der Oxydation von Naphthalin durch rauchende Schwefelsäure bei der techn. Darst. des Indigos (s. diesen).

*Eigensch.* Charakt. riechendes, giftiges, neutrales Gas, 2,24 mal schwerer wie Luft, bei  $-8^\circ$  (S. 65) oder bei gew. Temp. unter 3 Atm. Druck flüssig werdend, bei  $-73^\circ$  krist.; flüss.  $\text{SO}_2$  löst viele anorg. u. org. Verb.; wegen seiner hohen Verdampfungswärme von 95 Kalorien dient es zur Kälte- u. Eisserzeugung.

$\text{SO}_2$  ist nicht brennbar u. unterhält die Verbrennung nicht (Löschen von Schornsteinbränden durch brennenden S., wodurch der Sauerstoff der Luft verbraucht wird).

Metalloxyde verbinden sich damit zu Sulfiten, z. B.  $\text{BaO} + \text{SO}_2 = \text{BaSO}_3$  (Bariumsulfid), Per- u. Dioxyde zu Sulfaten, z. B. gibt braunes Bleidioxyd damit unter Feuererscheinung Bleisulfat:  $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$ .

$\text{SO}_2$  entfärbt viele Pflanzenfarbstoffe bei Gegenwart von W.; hierauf beruht die Anw. von brennendem S, bzw. von  $\text{SO}_2$ , zum Entfärben von Obst- u. Weinflecken, Bleichen von Wolle, Seide, Stroh usw., welche Chlorbleiche nicht vertragen oder ihr widerstehen; hierbei erfolgt meist keine Zerstörung der Farbstoffe durch Reduktion, sondern Verb. derselben mit der schwefligen Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , die aber unbeständig ist, so daß durch Wärme, Säuren oder Basen der Farbstoff wieder frei wird (Notwendigkeit der Entfernung der Farbstoffverb. durch gutes Auswaschen der entfärbten Stoffe).

$\text{SO}_2$  ist ein starkes Reduktionsmittel, weshalb es vielen gelösten Oxyd- u. Sauerstoffverbindungen, z. B. der Chromsäure, Jodsäure, Permanganaten (S. 174, 1) unter Bild. von Schwefelsäure O entzieht:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ .



Mit freiem O verbindet es sich zu  $\text{SO}_3$  aber nur bei Gegenwart von Kontaktstoffen (S. 175<sub>1</sub>); anderseits wird es selbst durch stärkere Reduktionsmittel ( $\text{H}_2\text{S}$ , brennendes Magnesium usw.) zu S reduziert (S. 172).

Durch den elekt. Funken zerfällt es:  $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ ; da aber hierbei der hohen Temp. stets unmittelbare Abkühlung folgt, so bleibt das gebildete Schwefeltrioxyd bestehen (S. 175); gemischt mit O gibt es bei der stillen elekt. Entladung flüss., rauchendes Schwefelheptoxyd,  $\text{S}_2\text{O}_7$ .

Halogene führen es in wäss. Lös. u. Schwefelsäure über, daher wird Jodlös. entfärbt:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ , u. dient zur maßanalyt. Best. von gelöstem  $\text{SO}_2$ , bzw. letzteres zur Best. von gelöstem Jod; auch benützt man  $\text{SO}_2$  um aus durch Chlor gebleichten Geweben das überschüssige freie Chlor zu entfernen; im Sonnenlicht verbindet sich  $\text{SO}_2$ -Gas mit Chlorgas zu flüss. rauchenden Sulfurylchlorid,  $\text{Cl}^+\text{SO}_2^-\text{Cl}$  (S. 178).

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  45 Volume des Gases zu  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , weshalb es über Quecksilber oder durch Luftverdrängung aufgefangen wird.

Verbrennt man S in einem best. Volum O, so bleibt dieses unverändert, denn  $\text{O}_2$  (2 Volume) + S =  $\text{SO}_2$  (2 Volume); aus dem Gewicht des angewendeten O u. des verbrannten S läßt sich dann die quant. Zusammensetzung von  $\text{SO}_2$  berechnen.

$\text{SO}_2$  verhindert Fäulnis u. Gärung u. dient daher zum Konservieren (Schwefeln von Weinfässern, Hopfen usw.), Desinfizieren u. Töten pflanzl. u. tier. Parasiten.

*Erkenn.* 1.  $\text{SO}_2$ -Gas bläut mit Jodsäurelös. u. Stärkekleister getränktes Papier, da es durch Reduktion Jod frei macht. (S. 162<sub>1</sub>):  $\text{HJO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$ ;  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ ; überschüssiges  $\text{SO}_2$  entfärbt wieder, da es J in HJ überführt:  $\text{SO}_2 + 2\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ .

2. Mit Merkurinitratlös. getränktes Papier wird in  $\text{SO}_2$ -Gas schwarz, da diese durch Reduktion feinverteiltes Quecksilber abscheidet. Aber auch  $\text{H}_2\text{S}$  schwärzt das Papier durch Bild. von Merkursulfid.

**Schweflige Säure**,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$ . Die wäss. Lös. von  $\text{SO}_2$  ist ihrem Verhalten nach eine Lös. von schwefliger Säure, die aber beim Abdampfen zerfällt (s. unten). Kühlt man die ges. wäss. Lös. auf  $-5^\circ$  ab so scheiden die Krist. der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ab; beim Stehen an der Luft wird die wäss. Lös. allmählich zu Schwefelsäure oxydiert; nasz. H reduziert sie zu S, bzw. zu  $\text{H}_2\text{S}$ , z. B.  $\text{SO}_2 + 4\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ .

Ein Säurechlorid von  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$  ist das Thionylchlorid  $\text{Cl}^+\text{SO}^-\text{Cl}$  (S. 151), bei  $78^\circ$  sied., mit W. zerfallend:  $\text{SOCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$ .

Schwefligsaure Salze oder Sulfite entstehen durch Neutralisieren der wäss. Lös. des  $\text{SO}_2$  mit Basen u. Abdampfen, z. B.  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bzw. durch direkte Einw. von  $\text{SO}_2$  auf Metalloxyde u. Hydroxyde (S. 173); die sauren Sulfite sind lösl. in W., von den neutralen Sulfiten nur die Alkalisulfite; dieselben oxydieren sich in wäss. Lös. bei Luftzutritt sowie mit Halogenen zu schwefelsauren Salzen.

Anw. der sauren Sulfite zur Reinigung von Cellulose, s. diese.

Säuren zersetzen die Sulfite, wobei die frei werdende schweflige Säure sofort zerfällt:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ . Konz. wäss. Lös. der Sulfite lösen S zu Thiosulfaten, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Der schwefligen Säure  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$  isomer ist die frei unbekanntete unsym. schweflige Säure  $\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ , von der sich ein Teil der Sulfite ableitet u. deren saure Verb. als Sulfonsäuren entstehen, wenn in ihr ein H-Atom, bzw. in der Schwefelsäure (S. 177) eine HO-Gruppe, durch andere anorg. oder org. Atomgruppen, bzw. durch Atome ersetzt wird, z. B. Clorsulfonsäure  $\text{Cl}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ .



*Erkenn.* Aus Sulfiten machen die meisten Säuren  $\text{SO}_2$ -Gas frei (S. 173).

**Schwefeltrioxyd**, Schwefelsäureanhydrid,  $\text{SO}_3$ . *Bild.* Aus  $\text{SO}_2$  bei hoher Temp. (s. S. 174), sowie durch Einw. von ultraviolettem Licht auf  $\text{SO}_2 + \text{O}$ ; unter hohem Druck verbrennt S in O zu  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ .

*Darst.* 1. Im großen durch das sog. Kontaktverfahren, d. h. Leiten von wasserfreiem, reinem  $\text{SO}_2$  nebst überschüssigem O (oder Luft) über Kontaktstoffe, z. B. über auf etwa  $450^\circ$  erhitztes, zwischen Asbest fein verteiltes Platin (Platinasbest), oder über Chrom- oder Eisenoxyd.

Die Temp. von  $450^\circ$  darf nicht überschritten werden, da von da an immer mehr des entstandenen  $\text{SO}_3$  wieder zerfällt:  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$  (S. 108).

Die Dämpfe von  $\text{SO}_3$  werden durch Abkühlung verdichtet.

2. Durch Erhitzen rauchender Schwefelsäure, wobei das in ihr gelöste  $\text{SO}_3$  entweicht, oder durch Glühen von Ferrosulfat (S. 176) oder von Natriumhydrosulfat, bzw. Natriumpyrosulfat (S. 179).

3. Durch Dest. von Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid:  $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{SO}_3$ .

*Eigensch.* Neutrale, durchsichtige, kristallin. Massen, bei  $18^\circ$  schmelzend ( $\alpha$ -Form); von selbst, rascher durch Spuren von W., geht  $\text{SO}_3$  in undurchsichtige, glänzende, faserige Krist. der Formel  $\text{S}_2\text{O}_6$  über, welche bei  $40^\circ$  schmelzen ( $\beta$ -Form) u. das Handelsprodukt bilden.

An der Luft raucht es, da es bei gew. Temp. etwas flüchtig ist u. sein Dampf W. anzieht, wodurch sichtbare Nebel von Schwefelsäure entstehen; in W. löst es sich unter Erhitzen zu Schwefelsäure, wobei aber viel  $\text{SO}_3$  entweicht, weshalb man es in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst u. so jetzt die rauchende Schwefelsäure darstellt (s. unten).

Viele Verb. oxydiert es unter Bild. von  $\text{SO}_2$ , Metalloxyde verwandelt es in Sulfate, oft unter Feuererscheinung, z. B.  $\text{BaO} + \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4$ , viele org. Stoffe verkohlt es wie Schwefelsäure (S. 177), S löst es unter Bild. von blauem Schwefelsesquioxyd,  $\text{S}_2\text{O}_3$  (S. 178).

**Schwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HO}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{OH}$ . *Vork.* Frei in geringer Menge in einigen vulkanischen Quellen u. in der Luft der Gegenden, wo viele Steinkohlen gebrannt werden (S. 173); gebunden in größter Menge in ihren Salzen, den Sulfaten, von denen Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , als Gips oft Gebirgsschichten bildet, ferner als Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , u. Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ ; auch alle Tiere u. Pflanzen enthalten stets Sulfate.

*Bild.* 1. Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$ -Gas in heiße Salpetersäure:  $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ , oder durch Oxydation der wäss. Lös. von  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , die auch langsam bei deren Stehen an der Luft erfolgt.

2. Durch Oxydation von S (oder Sulfiden) mit Salpetersäure:  $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ . 3. Durch Schwefelbakterien (S. 169,1).

*Darst.* 1. Nach dem Kontaktverfahren hergestelltes  $\text{SO}_3$  kommt in konz. Schwefelsäure gelöst als rauchende Schwefelsäure entweder flüssig, oder mit großem  $\text{SO}_3$  Gehalt (s. unten) als festes Vitriolöl in den Handel, das nahezu ganz aus Dischwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ) besteht. Aus diesen Produkten wird durch Mischen mit W. am Orte des Verbrauchs Schwefelsäure vom gewünschten Gehalt hergestellt, weshalb die Darst. 2 abnimmt.

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, *Oleum*, *Acid. sulfuric. fumans*, ist eine dicke, meist dunkle Flüss. (S. 177), u. ent-



hält freie + an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebundene  $\text{SO}_3$  in Schwefelsäure gelöst u. hal dementspr. einen Gesamtgehalt von 82–90 Proz.  $\text{SO}_3$  (aus der freien  $\text{SO}_3$  u. aus der als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhandenen  $\text{SO}_3$  berechnet).

Noch vereinzelt wird sie dargestellt durch Dest. von geröstetem Eisen- vitriol (Ferrosulfat); beim Rösten geht Ferrosulfat in Ferrioxyd u. Ferrisulfat über:  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , das bei Rotglut zerfällt:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ ; das abdest.  $\text{SO}_3$  wird in Schwefelsäure aufgefangen.

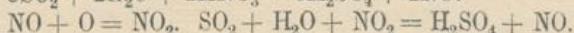
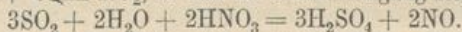
Das zurückbleibende Ferrioxyd (s. dieses) heißt Caput mortuum usw. u. dient als rote Farbe u. Poliermittel (Polierrot).

2. Nach dem Bleikammerv erfahren erfolgt die Oxydation von durch Rösten aus Schwefelerzen gewonnenem  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder deren Zersetzungsprodukt Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ), unter Zufuhr von W. u. Luft in mit Blei bekleideten großen Räumen (Bleikammern); das Blei bedeckt sich mit Bleisulfat, das es gegen weitere Angriffe schützt.

Salpetersäure wird aus einer Mischung von  $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , die in Tiegeln in dem Röstofen der Schwefelerze steht, entwickelt.

Die Zufuhr der teuren Salpetersäure ist nur zur Einleitung nötig, da dann deren Reduktionsprodukt Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ) als Katalysator wirkt, d. h. mit dem Luftsauerstoff energisch oxydierendes Stickstoffdioxyd ( $\text{NO}_2$ ) bildet, das immer wieder zu Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ) reduziert wird:

$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ , so daß der chem. Vorgang folgender ist:



Wären bei diesem chem. Kreisprozesse Verluste vermeidbar, so könnte man mit kleinen Salpetersäuremengen beliebige Mengen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugen, da aber durch Anw. von Luft neben O auch Stickstoff (N) eingeführt wird, so werden die Gase verdünnt u. muß der N aus den Kammern entfernt werden, wobei derselbe einen Teil der Stickstoffoxyde mit sich fortführt.

Diese werden wieder nutzbar gemacht, indem man die Gase (bevor sie in den Schornstein gelangen) durch den GAY-LUSSAC-TURM leitet, in welchem über Koks  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropft, in der sich die Oxyde des Stickstoffs als Nitrosylschwefelsäure lösen:  $2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{NO} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$ ; diese nitrose Säure genannte Lös. läßt man im Gloverturn, der sich vor den Bleikammern befindet, herabtropfen; die hier einströmenden, heißen, wasserhaltigen Gase zerlegen die nitrose Säure (s. unten) u. führen die Stickstoffoxyde wieder in die Bleikammern.

Fehlt es in den Bleikammern an W., so scheiden sich sog. Bleikammerkrist. von Nitrosylschwefelsäure ab (s. unten):  $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO})$ . Praktisch sind die chem. Vorgänge verwickelter u. es scheint neben dem vorerwähnten Prozeß namentlich noch folgender stattzufinden:

Es entsteht Nitrosylschwefelsäure (s. oben), die aber durch W. oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt wird:  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO}) + \text{HOH} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH} + \text{NO} + \text{NO}_2$ .

Die Stickoxyde geben mit neu hinzutretendem  $\text{SO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  wieder Nitrosylschwefelsäure:  $2\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HOH} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO})$  usw.

Kammersäure, die sich in den Bleikammern ansammelt, enthält gegen 60 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. findet techn. Anw.; sie wird durch Abdampfen in Bleipfannen auf etwa 80 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konzentriert (Pfannensäure); da stärkere heiße  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Blei angreift, so geschieht das weitere Abdampfen in Schalen aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) oder Platin u. man erhält so die rohe Schwefelsäure.

Rohe oder englische Schwefelsäure, \*Acidum sulfuricum crudum, Vitriolöl, enthält 91 bis 94 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei 1,830 bis 1,837 spez. Gew., ferner Verunreinigungen (Bleisulfat, Oxyde des Stickstoffes, Arsenspuren) u. ist durch verkohlten org. Staub meist gebräunt.



Reine Schwefelsäure, \*Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. rectificatum, wird durch Dest. roher  $H_2SO_4$  erhalten; hierbei destilliert verd.  $H_2SO_4$ , bis der Siedepunkt auf  $338^\circ$  gestiegen ist, worauf reine  $H_2SO_4$ , vom spez. Gew. 1,836 destilliert, welche noch 1,5 Proz. W. enthält (S. 72). \*Acid. sulfuric. dilutum besteht aus 1 T.  $H_2SO_4$  u. 5 T. W.

*Eigensch.* Wasserfreie Schwefelsäure (auch Schwefelsäuremonohydrat genannt, da früher  $SO_3$  als Schwefelsäure galt) entsteht durch Abkühlen von konz.  $H_2SO_4$  auf  $0^\circ$  oder Lösen d. entspr. Menge von  $SO_3$  in konz.  $H_2SO_4$ .

Sie bildet neutrale Krist. (S. 178) vom spezif. Gew. 1,84, bei  $10^\circ$  schm.; daß sie erst bei  $0^\circ$  langsam erstarrt, beruht auf ihrer Zähflüssigkeit (Viskosität), welche die Bild. von Kristallkeimen verzögert (S. 75); beim Erhitzen entweicht  $SO_3$  bis die Temp. auf  $338^\circ$  gestiegen ist, worauf eine Säure von 98,5 Proz. destilliert (S. 72).

Schwefelsäure des Handels enthält stets W. u. bildet rein eine dicke, farblose Flüss.; sie hat sehr große chem. Verwandtschaft zum W., weshalb sie zum Trocknen von vielen Gasen u. Füllen von Exsikkatoren dient.

Sie mischt sich mit W. unter starker Erhitzung, weshalb man beim Mischen stets  $H_2SO_4$  zum W., u. zwar im dünnen Strahle gießen muß, da sonst gefährliches Spritzen erfolgt; ferner entzieht sie vielen org. Verb. H u. O als Wasser, worauf z. B. ihre verkohlende Wirkung auf manche C-reiche Verb. beruht (s. Rohe Schwefelsäure S. 176).

Andererseits reagiert sie aber mit vielen org. Verb. unter  $H_2O$ -Austritt u. Bild. von Sulfonsäuren (s. unten) oder von Estern (s. diese).

Sie ist eine starke, zweibasische Säure, bildet also saure u. neutrale Salze, scheidet bei höherer Temp. leichter flüchtige Säuren aus deren Salzen ab, wird aber selbst durch schwächere Säuren, die schwerer flüchtig sind (z. B. von Kieselsäure), aus ihren Salzen beim Erhitzen freigemacht.

Sie zeigt, wie alle Säuren, nur wenn sie W. enthält Säurecharakter, da dann erst Ionen derselben entstehen; trotzdem nennt man auch die entspr. wasserfreien Verb. Säuren, da man darunter alle Verb. zusammenfaßt, welche im gelösten Zustande H-Ionen abspalten (s. S. 84).

Verd. kalte  $H_2SO_4$  löst viele Metalle unter Entw. von  $H$ , heiße konz.  $H_2SO_4$  unter Entw. von  $SO_2$  (S. 157) zu Sulfaten, Gold, Platin u. einige seltene Metalle greift auch heiße konz.  $H_2SO_4$  nicht an; kalte konz.  $H_2SO_4$  wirkt auf Metalle nicht ein (Versendung in eisernen Fässern).

Heiße konz.  $H_2SO_4$  wird durch Kohle, Phosphor, Schwefel, Metalle (S. 173) zu  $SO_2$  reduziert, durch Zinkstaub zu  $H_2S$ , durch  $H_2S$  zu S, weshalb man  $H_2S$  nicht durch  $H_2SO_4$  trocknen kann:  $H_2SO_4 + 3H_2S = 4H_2O + 4S$  (s. oben); leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Porzellanrohr, so zerfällt sie in  $SO_2 + H_2O + O$ .

Oxyde des Stickstoffs löst sie zu Nitrosylschwefelsäure (S. 176); diese gibt die gelösten Oxyde beim Schütteln mit Quecksilber als Stickstoffoxydgas (NO) ab (Best. d. nitrosen Säure in der Technik durch Messen des NO-Volums).

Bei der Elektrolyse liefert  $H_2SO_4$  je nach Verdünnung, Temp. u. Stromdichte an der Anode O, oder ozonreichen O, oder  $H_2O_2$ , oder Perschwefelsäure ( $H_2S_2O_8$ ), oder Oxyschwefelsäure ( $H_2SO_5$ ), an der Kathode stets H.

Wie in anderen Säuren sind die HO-Gruppen ganz oder teilweise durch Atome oder Atomgruppen ersetzbar.

Ist nur eine HO-Gruppe ersetzt, so erhält man Verb. mit dem Säureradikal  $SO_3OH$ , das auch als Säurerest der unsym. schwefligen Säure



$\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ , gelten kann (S. 174); Verb. mit dieser Gruppe heißen Sulfonsäuren, z. B. Methylsulfonsäure  $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-OH}$ , Chlorsulfonsäure (fälschlich Chlorschwefelsäure)  $\text{Cl}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Nitrosulfonsäure  $\text{O}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  (tautomer der Nitrosylschwefelsäure  $\text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ ), Nitrososulfonsäure  $\text{ON}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Sulfonsäurederivate des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ) sind z. B. Amidosulfonsäure  $\text{H}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Imidosulfonsäure  $\text{HN}(\text{SO}_2^-\text{OH})_2$ , Nitrosulfonsäure  $\text{N}(\text{SO}_2^-\text{OH})_3$ , Sulfonsäurederivate des Hydroxylamins ( $\text{HO}^-\text{NH}_2$ ) u. Hydrazins ( $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ ) sind z. B. Hydroxylaminsulfonsäure  $\text{HO}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Hydroxylamindisulfonsäure  $\text{HO}^-\text{N}(\text{SO}_2^-\text{OH})_2$ , ferner Hydrazinsulfonsäure  $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Hydrazindisulfonsäure  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{HN}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Durch Ersatz der beiden HO-Gruppen entstehende Derivate enthalten das Säureradikal Sulfuryl,  $^-\text{SO}_2^+$ , z. B.  $\text{Cl}^-\text{SO}_2^-\text{Cl}$  Sulfurylchlorid,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{NH}_2$  Sulfamid.

Sulfonsäurederivate von Wasserstoffperoxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sind die Oxyschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  u. die Überschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^-\text{O}^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Schwefelsaure Salze oder Sulfate entstehen als Nebenprodukte bei der Darst. vieler Säuren aus deren Salzen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; man erhält sie durch Lösen der betr. Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abdampfen usw., ferner im Großen durch Oxydation der Metallsulfide beim Liegenlassen an feuchter Luft oder mäßigem Glühen (Rösten) an der Luft; so wird z. B. Cupri- u. Ferrosulfat dargestellt.

Alkali-, Erdalkali- u. Bleisulfat werden erhitzt nicht verändert, die anderen Metallsulfate zerfallen hierbei in Metalloxyd (bzw. Metall + O) u.  $\text{SO}_3$  (bzw.  $\text{SO}_2 + \text{O}$ ); auf Kohle mit Soda geglüht werden sie alle zu Sulfiden reduziert (S. 171, 2).

*Erkenn.* 1. Schwefelsäure u. lösl. Sulfate fallen aus Bariumsalzlös. weißes Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ), aus Bleisalzlös. weißes Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ), beide unlösl. in Säuren,  $\text{PbSO}_4$  lösl. in bas. Ammoniumtartrat.

2. Unlösl. Sulfate werden durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in lösl. Natriumsulfat übergeführt, in dem man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 1 nachweist.

**Oxyschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{SO}_5$  oder  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^-\text{O}^-\text{OH}$ , Carosche Säure, Sulfo-monopersäure (s. oben), entsteht in Lös. beim Mischen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lös.:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_5$ , in bei  $45^\circ$  schm. Krist. aus reinem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{SO}_3$ ; Salze derselben sind nicht bekannt. Die Lös. dient als starkes Oxydationsmittel u. macht aus Jodiden sofort Jod frei (Unterschied von Überschwefelsäure) wirkt aber nicht auf Chromsäure- oder Titansäurelös. (Unterschied von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ); mit viel W. zerfällt sie in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

**Schwefelsesquioxyd**,  $\text{S}_2\text{O}_3$ , Darst. S. 175, bildet bei  $0^\circ$  blaue krist. Massen, zerfällt mit W. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , S usw., ist also kein Anhydrid, sondern vielmehr eine kolloide Lös. von S in  $\text{SO}_2$  (S. 170).

**Unterschweiflige Säure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Hydroschweiflige Säure, ist nur in wäss. Lös. bekannt, welche durch Zersetzung ihrer Salze mit verd. Säuren entsteht; die Lös. ist gelb, leicht zersetzlich u. wirkt stark reduzierend.

Unterschweifligsaure Salze oder Hyposulfite sind einige bekannt; sie werden verwirrend auch Hydrosulfite genannt, welche Benennung aber den sauren Sulfiten (z. B.  $\text{NaHSO}_3$ ) zukommt.

Das Zinksalz entsteht bei der Einw. von Zink auf die wäss. Lös. der schweifligen Säure:  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{ZnS}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das Natriumsalz wird im Großen erhalten durch Elektrolyse einer wäss. Lös. von Natriumhydrosulfit:  $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ; es dient als Reduktionsmittel in der Küpenfärberei, namentlich aber seine haltbareren Verb. mit Formaldehyd (s. diesen).

**Thioschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ist frei nicht bekannt, hingegen die

Thioschwefelsauren Salze oder Thiosulfate, welche meist verwirrend unterschweifligsaure Salze genannt werden. Die Thiosulfate der Alkali- u. Erdalkalimetalle entstehen durch Kochen der wäss. Lös. der betr. Metall-



sulfite mit S, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , oder durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die wäss. Lös. der betr. Metallsulfide, z. B.  $3\text{SO}_2 + 2\text{CaS} = 2\text{CaS}_2\text{O}_3 + \text{S}$ . Saure Salze sind nicht bekannt (Eigensch. s. bei Natriumthiosulfat).

**Dischwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , Pyroschwefelsäure, wird durch Einleiten der entspr. Menge von  $\text{SO}_3$  in konz. Schwefelsäure als Handelsprodukt dargestellt u. scheidet sich auch beim Abkühlen von rauchender Schwefelsäure ab. Sie bildet bei  $35^\circ$  schmelz., rauchende Krist., erhitzt in  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  zerfallend.

Dischwefelsäure Salze oder Pyrosulfate erhalten, z. B.  $2\text{KHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , u. zerfallen bei weiterem Erhitzen in  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ .

**Schwefelheptoxyd**,  $\text{S}_2\text{O}_7$ , Schwefelperoxyd, entsteht aus  $2\text{SO}_2 + 3\text{O}$  bei der dunklen elekt. Entladung als zähe, rauchende Flüss., bei  $0^\circ$  krist., mit W. zerfallend in  $4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ , aber in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. als  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

**Überschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^+\text{O}^-\text{O}^-\text{SO}_3^-\text{OH}$ , Perschwefelsäure (S. 178) entsteht in Lös. aus den entspr. Mengen konz. Schwefelsäure u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lös:  $\text{W.}: 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie bei der Elektrolyse 40 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei niedriger Temp., wobei diese in  $\text{SO}_4 + \text{H}_2$  zerfällt, worauf sich das Ion  $^-\text{SO}_4$  an eine Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anlagert; sie wurde auch rein in Krist. erhalten, macht aus Jodiden langsam Jod frei (s. Oxyschwefelsäure), wirkt oxydierend wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gibt aber nicht dessen andere Reaktionen; viel W. oder Wasserdampf spaltet sie in  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Überschwefelsäure Salze oder Persulfate entstehen durch Elektrolyse der Lös. von Alkalisulfaten in konz. Schwefelsäure, wobei das so entstehende Kaliumhydrosulfat in  $\text{K}' + \text{HSO}_4^-$ -Ionen zerfällt u. zwei der letzteren zusammentreten u. beim Abdampfen als entspr. Salze auskrist.

Erhitzt zerfallen sie in Pyrosulfate:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{O}$ , mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben sie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mit konz.  $\text{HNO}_3$  ozonreichen Sauerstoff; sie lösen feinverteiltes Silber, oxydieren Natriumthiosulfat u. finden daher in der Photographie als Abschwächer usw. Anw.

### 3. Selen.

Atomgewicht 79,2 = Se. Entdeckt von Berzelius 1817.

Findet sich im Schwefel von Volcano, sonst nur gebunden, z. B. als Bleiselenid,  $\text{PbSe}$ , Selenschwefel  $\text{SSe}$ , begleitet die meisten Schwefelerze u. setzt sich bei der Schwefelsäuredarst. als  $\text{SeO}_2$  im Bleikammerschlamm ab; aus diesem wird es mit Cyankalium als Selencyankalium gelöst u. daraus durch Säuren als amorphes rotes Selen gefällt.

Es tritt in 4 allotropen Modif. auf; alle sieden bei  $680^\circ$  u. verbrennen erhitzt mit blauroter Flamme zu krist. Selendioxyd,  $\text{SeO}_2$ , welches charakt. rettichähnlich riecht. In W. sind sie unl., in Salpetersäure lösl. als selenige Säure,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , welche beim Abdampfen in Krist. erhalten wird.

Se ist löslich in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe teils unverändert, teils als selenige Säure; es bildet leicht kolloide Lös., auch mit Glasu. org. festen Stoffen, die dadurch rotblau gefärbt werden.

Selenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Se}$ , ist ein übelriechendes Gas, lösl. in W. mit saurer Reaktion; die Lös. scheidet an der Luft rotes amorphes Se ab.

**Krist., graues Selen** bildet hexagonal krist. Massen, vom Gew. 4,8, bei  $219^\circ$  schm., unl. in Schwefelkohlenstoff, entsteht durch Erhitzen der anderen Modif. auf  $150^\circ$  u. langsames Abkühlen der Schmelze.

Es leitet Elekt. u. die Leitfähigkeit wird durch Belichtung vergrößert (Anw. zu sog. Selenzellen, zur Lichttelephonie u. Fernphotographie S. 134).

**Krist., rotes Selen** spez. Gew. 4,5, bei  $144^\circ$  schm., entsteht beim Verdunsten der Schwefelkohlenstofflös. von rotem u. schwarzem amorphem Se.

**Amorphes, schwarzes Selen**, vom spez. Gew. 4,28, lösl. in Schwefelkohlenstoff wird erhalten durch rasches Abkühlen der geschmolzenen anderen Modif.

**Amorphes rotes Selen**, spezif. Gew. 4,3, Darst. s. oben, entsteht auch durch Reduktion der wäss. Lös. von Selendioxyd mit  $\text{SO}_2$  oder Eingießen der in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelösten anderen Modif. in kaltes W.:  $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$ ; es ist lösl. in Schwefelkohlenstoff u. geht allmählich in die rote krist. Modif., beim Kochen mit W. in die amorphe graue Modif. über.



## 4. Tellur.

Atomgewicht 127,5 = Te. Entdeckt v. Müller-Reichenstein 1782.

Findet sich nur selten, entweder gediegen oder im Schrifterz,  $(\text{AuAg}_3)\text{Te}_3$ , Tetradymit,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ , Tellursilber,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , Tellurblei,  $\text{PbTe}$ .

Zur Darst. kocht man Tellurerze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. fällt aus der erhalt. Lös. von  $\text{TeO}_2$ , bezw.  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , mit  $\text{SO}_2$  amorphes Tellur (s. dieses).

Man kennt 2 allotrope Modif.; beide sieden bei  $1390^\circ$ , verbrennen, an Luft erhitzt, mit blaugrüner Flamme zu krist. Tellurdioxyd,  $\text{TeO}_2$ . In W. u. Schwefelkohlenstoff sind sie unl., in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen sie sich unverändert mit charakt. purpurroter Farbe, beim Kochen mit Schwefel- oder Salpetersäure entsteht tellurige Säure,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , die beim Abdampfen der Lös. in Krist. erhalten wird.

Tellurwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Te}$ , ist ein giftiges, übelriechendes Gas, lösl. in W. mit saurer Reaktion; die Lös. scheidet an der Luft amorphes Te ab.

**Amorphes Tellur**, ein schwarzes Pulver, spez. Gew. 5,9, entsteht durch Reduktion von Tellurdioxyd:  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Krist. Tellur** ist silberglänzend, vom spezif. Gew. 6,4, entsteht beim Abkühlen des geschmolz. amorphen Te., leitet Wärme u. Elekt., schm. bei  $450^\circ$ .

## Elemente u. Verbindungen der Halogengruppe.

## Fluor. Chlor. Brom. Jod.

Diese Elemente treten vorwiegend einwertig auf; da einige ihrer Verb. dem Kochsalz in Kristallform u. Zusammensetzung gleichen, so nannte man sie bei ihrer Entdeckung Halogene, Haloide, Salzbildner (hals Salz, gemao erzeugen), ihre H-Verb. Halogensäuren u. ihre Salze Halogenide, Haloidsalze oder Halide.

Mit steigendem Atomgew. nimmt ihre Verwandtschaft zum H ab, zum O zu; die Verwandtschaft des Fluors zum O ist so gering, daß solche Verb. noch nicht erhalten wurden; Chlor verdrängt Brom u. Jod, Brom das Jod aus seinen O-freien Verb., während umgekehrt Jod das Brom u. Chlor, Brom das Chlor aus seinen O-haltigen Verb. verdrängt.

Mit S, Se, Te bilden die Halogene beim Erwärmen Monohalide u. diese bei der weiteren Einw. von Halogenen höhere Halide (s. S. 181).

## 1. Chlor.

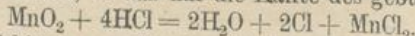
Atomgewicht 35,5 = Cl. Entdeckt von Davy 1808.

**Vork.** Nur gebunden in den Chloriden (S. 183) in kleinen Mengen in allen Teilen der Tiere u. in vielen Pflanzen, ferner als Hornsilber  $\text{AgCl}$ , Hornblei  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$ ; verbreitet als Steinsalz,  $\text{NaCl}$ , Kaliumchlorid,  $\text{KCl}$ , Magnesiumchlorid  $\text{MgCl}_2$ , alle auch gelöst im Meerw., in Salzsolen usw.

**Bild.** 1. Durch Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure (s. S. 183).  
2. Beim Erhitzen mancher chlorreicher Verb., die dadurch in chlorärmere übergehen, z. B.  $\text{AuCl}_3$  in  $\text{AuCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  in  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AsCl}_5$  in  $\text{AsCl}_3$  usw.

3. Durch Oxydation von  $\text{HCl}$  mit leicht O abgebenden Verb.; z. B. mit Peroxyden, Dioxyden, unterchlorig-, chlorig- oder chlorsauren, dichrom- oder übermangansauren Salzen, Salpetersäure (s. diese).

**Darst.** 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure ( $\text{HCl}$ ) mit Mangan-dioxyd ( $\text{MnO}_2$ ), wobei Mangantetrachlorid entsteht, das in der Wärme zu Manganochlorid zerfällt, so daß nur die Hälfte des gebundenen Chlors frei wird:



2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Mangandioxyd u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



wobei alles gebundene Chlor frei wird:  $\text{MnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$  (Manganosulfat).

3. Durch Übergießen von Chlorkalk (Calciumhypochloritchlorid) mit Chlorwasserstoffsäure, wobei die Hälfte des gebundenen Chlors frei wird:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ , oder mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei alles gebundene Chlor frei wird:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Techn. Darst. 1. Durch Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloridlös., wobei sich am neg. Pol das Metall, bzw. Metallhydroxyd, am pos. Pol Cl abscheidet (Elektrolytchlor, ein Nebenprodukt bei der Darst. der betr. Metalle). Hierbei muß, um eine gegenseitige Einw. der Produkte zu verhindern, eine nur für den elekt. Strom durchlässige Wand zwischen beiden Polen angebracht werden (s. Natriumhypochlorit).

2. Aus  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}$  (s. Bild. 1), worauf das entstandene Manganochlorid wieder in  $\text{MnO}_2$  übergeführt wird (Weidons Prozeß, s.  $\text{MnCl}_2$ ).

3. Chlorwasserstoffgas wird mit Luft über erhitzte, mit Cuprisalzlös. als Katalysator getränkte Steine geleitet (Deacons Prozeß):  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ ; dieses Chlor enthält viel Luft, bzw. deren Stickstoff, u. wird durch Einleiten in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf Chlorkalk verarbeitet.

4. Aus den Nebenprodukten Magnesium- u. Calciumchlorid, die im Luftstrom stark erhitzt in Oxyde u. Chlor zerfallen, z. B.  $\text{MgCl}_2 + \text{O} = \text{MgO} + \text{Cl}_2$ .

*Eigensch.* Grüngelbes, giftiges Gas (chloros grüngelb), 2,5mal schwerer als Luft, charakt. riechend, an der Luft nicht brennbar, die Schleimhäute heftig angreifend, bei  $-40^\circ$  oder bei gew. Temp. durch 6 Atm. Druck zu einer gelben Flüss. verdichtbar, die schwerer als W., damit nicht mischbar ist u. bei  $-102^\circ$  zu weißgelben Krist. erstarrt.

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  2,2 Volume Cl auf; infolgedessen, u. da es sich mit Quecksilber verbindet, muß man es über heißem W. oder über gesätt. Natriumchloridlös. oder durch Luftverdrängung auffangen.

Chlorwasser, \*Aqua chlorata, Aqua Chlori, Chlorum solutum, enthält bis 0,5 Gewichtsproz. Cl, zersetzt sich im Dunkeln allmählich bis zu einem Gleichgew.:  $\text{Cl}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$  (unterchlorige Säure), im Tageslicht zerfällt letztere weiter in  $\text{HCl} + \text{O}$ . Gesätt. Chlorw. scheidet bei  $0^\circ$  gelbes, kristallin. Chlorhydrat,  $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ab. Alkalilauge löst Cl zu Alkalihypochlorit, bzw. Alkalichlorat (Prozeß S. 184).

Mit allen Elementen (außer mit denen der Argongruppe u. mit Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff) vereinigt es sich in der Hitze, mit Phosphor, Messingfolien, gepulvertem Arsen, Antimon, Bor, Silicium, Wismut bei gew. Temp., unter Feuererscheinung, zu Chloriden.

Wasserfreies Cl greift Metalle kaum an, weshalb es verflüssigt in eisernen Zylindern in den Handel kommt.

Mit S, Se, Te verbindet sich Cl beim Erwärmen zu Monochloriden (z. B. zu flüss. gelbem Schwefelmonochlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), welche mit mehr Cl höhere Chloride bilden (z. B. flüss. rotes Schwefeldichlorid  $\text{SCl}_2$  gibt flüss. braunes Schwefeltetrachlorid,  $\text{SCl}_4$ ), die alle von W. zersetzt werden.

Zu H besitzt Cl (nach Fluor) die größte Verwandtschaft; Gemenge von Cl u. H verbinden sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, beim Anzünden oder im Sonnenlichte unter Explosion sofort, zu HCl (S. 182).

Mit vielen Verb. vereinigt es sich beim Belichten oder Erwärmen direkt, z. B. mit CO zu  $\text{COCl}_2$ , oder verdrängt daraus andere Elemente



(Substitution S. 28); z. B. entzieht es den meisten org. Verb. H unter Bild. von HCl, wobei an Stelle der H-Atome Cl-Atome eintreten.

Auf solchen Vorgängen beruht manchmal die Entfärbung natürlicher u. künstlicher Farbstoffe durch Cl, meist tritt dieselbe aber nur bei Gegenwart von W. ein, indem Cl mit diesem etwas oxydierende unterchlorige Säure bildet:  $2\text{Cl} + \text{HOH} = \text{HCl} + \text{HOCl}$ , wobei in dem Maße wie diese verbraucht wird, der Vorgang von links nach rechts fortschreitet, weshalb man Chlor auch als Oxydationsmittel bezeichnet; hierauf beruht die Chlorbleiche sowie die Zerstörung ansteckender u. übelriechender Substanzen durch Cl.

In O-haltigen Säuren kann Cl indirekt deren OH-Gruppen teilweise oder ganz ersetzen (S. 178).

Bei energischer Einw. von Cl auf org. Verb. können sich diese dabei unter Abscheidung von Kohlenstoff entzünden (z. B. Terpentinöl) u. infolge der Verbindung des Cl mit dem H ihrer Gase brennen Kerzen oder Leuchtgas in Cl-Gas unter Abscheidung von Kohlenstoff weiter.

Cl macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut (S. 189, 1); die Bläunung verschwindet durch Chlorüberschuß, indem Jod zu Jodsäure oxydiert wird:  $\text{J} + 5\text{Cl} + 3\text{HOH} = 5\text{HCl} + \text{HJO}_3$ .

*Erkenn.* An seiner Farbe u. seinem Geruch u. seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung, wenn man mit Lackmus- oder Indigolös. befeuchtetes Papier den zu prüfenden Gasen aussetzt; Stärkekleister färbt es nicht, im Gegensatz zu Bromdämpfen, Arnoldsche Base färbt es blau (S. 163, 3).

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Chlorwasserstoff, HCl.** *Vork.* Frei in den Vulkangasen u. in geringer Menge im Magensaft, gebunden in seinen Salzen, den Chloriden.

*Bild.* 1. Ein Gemisch gleicher Volume H u. Cl (Chlorknallgas) vereinigt sich im zerstreuten Tageslichte allmählich, im Sonnenlichte oder beim Anzünden hingegen sofort unter Explosion zu HCl-Gas, wobei das Volum der Gase unverändert bleibt:  $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ .

2. Bei Einw. von Cl auf  $\text{H}_2\text{O}$  u. org. Verb. (S. 181).

3. Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  auf viele Chloride der Nichtmetalle, z. B.  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HOH} = \text{SO}_2 + 3\text{S} + 4\text{HCl}$  u. beim Leiten von H über manche erhitzte Metallechloride, z. B.  $\text{AgCl} + \text{H} = \text{Ag} + \text{HCl}$ .

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Natriumchlorid (NaCl):  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  (Nebenprodukt bei der Sodadarst. nach Leblanc) oder von Natriumhydrosulfat (Nebenprodukt der Salpetersäure-darst.) mit Natriumchlorid:  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ .

2. Im großen aus dem bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt erhaltenen Magnesiumchlorid, indem man bei  $300^\circ$  darüber überhitzten Wasserdampf leitet:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{MgO}$  (Magnesiumoxyd).

3. Rein durch Erhitzen der wäss. Lös. roher HCl (s. unten).

HCl kommt nur in wäss. Lös. von versch. Konz. in den Handel; diese Lös. heißen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, bezw. Acidum hydrochloricum oder Acidum muriaticum (muria Salzwasser).

*Ges.* Salzsäure (s. Eigensch.) gibt erhitzt so lange HCl-Gas ab, bis die Lös. noch 20 Proz. HCl enthält; diese Lös. hat das spez. Gew. 1,10 u. destilliert bei  $110^\circ$  ohne Zersetzung; verdünntere Salzsäure gibt beim Erhitzen so lange W. ab, bis sie ebenfalls 20 Proz. HCl enthält (S. 72). Läßt man Salzsäure beliebiger Konz. in heiße verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder konz. Magnesiumchloridlös. einfließen, so destilliert eine reine Salzsäure von der ursprünglichen Konz.



Rohe Salzsäure ist durch Arsen, Eisen, Selen usw. verunreinigt u. gelb bis rot; sie hat das spez. Gew. 1,156 bis 1,170, entspr. 32 bis 33 Proz. HCl.

Durch Erhitzen derselben u. Einleiten des entweichenden HCl-Gases in die entspr. Menge W. erhält man die versch. Sorten reiner Salzsäure.

Konz. reine Salzsäure, spez. Gew. 1,19, enthält 38 Proz. HCl.

Reine Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acid. hydrochl. concent.*, hat das spez. Gew. 1,124 entspr. 25 Proz. HCl.

Verdünnte Salzsäure, *Acidum hydrochloricum dilutum*, spez. Gew. 1,061, besteht aus gleichen Teilen W. u. reiner Salzsäure.

*Eigensch.* Neutrales, stechend riechendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, 1,25 mal schwerer als Luft, an der Luft rauchend (da es aus derselben W. anzieht u. damit sichtbare Salzsäurenebel bildet), bei  $-81^{\circ}$  flüssig werdend, bei  $-112^{\circ}$  krist.

1 Volum W. löst bei  $15^{\circ}$  450 Volume HCl u. bildet damit eine stark saure Flüss. von 1,21 spez. Gew., welche 43 Gewichtsproz. HCl enthält u. gesätt. Salzsäure heißt u. an der Luft HCl abgibt u. daher raucht.

Leitet man den elekt. Strom mit Polen aus Kohle, da Cl Metallpole angreift, durch Salzsäure, so entwickeln sich am neg. Pole ebenso viele Vol. H wie am pos. Pole Vol. Cl; erhitzt man Natrium in HCl-Gas, so bleibt die Hälfte seines Vol. als H-Gas zurück:  $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$ ; hieraus ergibt sich, wie aus der Synthese, seine Zusammensetzung.

Salzsäure löst die meisten Metalle unter H-Entw. zu Chloriden, z. B.  $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$ ; nur Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Wismut, Blei u. die Platinmetalle werden nicht oder kaum angegriffen.

Chlorwasserstoffsäure Salze oder Chloride (Vork. S. 180) entstehen durch direkte Vereinigung der betr. Elemente mit Cl, was zur Darst. der Chloride solcher Metalle dient, die HCl nicht angreift.

Gew. stellt man sie dar durch Einw. von HCl auf Metalle u. falls diese darin unl. sind, auf Metalloxyde, Metallhydroxyde, Metallcarbonate.

*Erkenn.* 1. Mit Di- u. Peroxyden erhitzt gibt HCl neben Chloriden freies, leicht erkennbares gelbes Cl-Gas (Prozeß S. 180, 1).

2. Silbernitratlös. fällt aus Lös. von HCl u. Chloriden weißes, käsiges, am Lichte violett u. dann dunkel werdendes Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ , Ursache der Färbung s.  $\text{AgBr}$  S. 187), leichtl. in Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), unl. in Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ): z. B.  $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ .

3. Bleisalzlös. fällt aus den Lös. von HCl u. von Chloriden weißes Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ), löslich in heißem oder viel kaltem W., sowie in konz. HCl; z. B.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{HNO}_3$ .

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd,	$\text{Cl}_2\text{O}$ .	Unterchlorige Säure,	$\text{HClO}$ .
(Chlortrioxyd),	$\text{Cl}_2\text{O}_3$ .	Chlorige Säure,	$\text{HClO}_2$ .
Chlordioxyd,	$\text{ClO}_2$ .		
(Chlorpentoxyd),	$\text{Cl}_2\text{O}_5$ .	Chlorsäure,	$\text{HClO}_3$ .
Chlorheptoxyd,	$\text{Cl}_2\text{O}_7$ .	Überchlorsäure,	$\text{HClO}_4$ .

Die Oxyde des Chlors sind explosibel, von den entspr. Säuren aber nur die Chlorsäure u. deren Salze, die Chlorate; alle Salze der vorerwähnten Säuren gehen erhitzt, unter O-Abgabe, in Chloride über.

Chlordioxyd,  $\text{ClO}_2$ , entsteht durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Chlorate und ist ein explodierendes, gelbes Gas, abgekühlt in flüss., bzw.



krist. gelbes Chlortetroxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , übergehend; letzteres bildet mit Basen Salze der Chlorogensäure nebst solchen der Chlorsäure u. gilt daher als das gemischte Anhydrid beider Säuren:  $2\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_5$ .

Salze der Unterchlorigensäure,  $\text{HO}^-\text{Cl}$  sind wichtige Bleich- u. Oxydationsmittel u. dienen (namentlich als Chlorkalk, S. 181, 3) zur raschen Chlordarst.; sie entstehen durch Einw. von Chlor auf überschüssige Basen in der Kälte, z. B.  $2\text{NaOH} + 2\text{Cl} = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{HOH}$ , während bei Überschuß an Chlor, bzw. beim Erwärmen, die

Salze der Chlorsäure,  $\text{HO}^-\text{ClO}_2$  entstehen; z. B.  $6\text{NaOH} + 6\text{Cl} = \text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 3\text{HOH}$ , welche an alle oxydierbaren Stoffe ihren O unter Explosion abgeben u. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  explosibles Chlordioxydgas, entwickeln (S. 185).

**Chlormonoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}$  oder  $\text{Cl}^-\text{O}^-\text{Cl}$ , Unterchlorigsäureanhydrid.

*Darst.* Man leitet Chlor über abgekühltes Mercurioxyd ( $\text{HgO}$ ) u. verdichtet die Dämpfe durch Abkühlen:  $\text{HgO} + 4\text{Cl} = \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$ .

*Eigensch.* Rote, bei  $+5^\circ$  sied. Flüss., u. dann ein gelbrotes, giftiges, oxydierendes Gas bildend; beide zerfallen bald in  $\text{Cl}_2 + \text{O}$  beim Erhitzen oder Berühren mit oxydierbaren Substanzen oft unter Explosion.

**Unterchlorige Säure**,  $\text{HClO}$  oder  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , entsteht in kleinen Mengen bei der Einw. von Chlor auf  $\text{H}_2\text{O}$  (S. 181).

*Darst.* 1. Durch Dest. von Hypochloriten mit Bor- oder Salpetersäure:  $\text{NaOCl} + \text{HNO}_3 = \text{HOCl} + \text{NaNO}_3$ .

2. Durch Lös. von Chlormonoxyd in W.:  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$ , bzw. durch Einw. von Cl auf in W. verteiltes Quecksilberoxyd (s. Chlordioxyd).

3. Durch Einleiten von Chlor in Carbonate, z. B.  $4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HO}^-\text{Cl}$ ; trotzdem  $\text{CO}_2$  aus Hypochloriten  $\text{HO}^-\text{Cl}$  frei macht, entsteht durch Einw. von Chlor auf Carbonate freie  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , was darauf beruht, daß die Carbonate die bei der Einw. von Chlor auf  $\text{H}_2\text{O}$  entstehende  $\text{HCl}$  binden, wodurch das Gleichgew. gestört wird u. der Prozeß weiter nach rechts verläuft:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ .

*Eigensch.* Die verd. Lös. ist unzersetzt destillierbar; die durch Verdunsten im Vakuum erhaltene konz., gelbe Lös. zersetzt sich erhitzt u. im Sonnenlicht, so daß wasserfreie  $\text{HOCl}$  nicht bekannt ist:  $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{ClO}_2\text{H}$ ; mit  $\text{HCl}$  entwickelt sie alles Cl beider Verb.:  $2\text{HOCl} + 2\text{HCl} = 4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; sie ist eine schwache Säure, aber nebst ihren Salzen ein starkes Oxydations- u. Bleichmittel:  $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$ ; beide fallen aus Bleisalzlös. braunes  $\text{PbO}_2$ , aus Cobaltosalzlös. schwarzes  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ; weitere Eigensch. s. Chlorkalk; die chem. Energie der  $\text{HClO}$  ist viel größer als die des freien Sauerstoffs, wie die viel größere Wärmetönung bei Oxydation mit  $\text{HOCl}$  zeigt.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite sind leichtl. in W.; sie entstehen durch Sättigen von  $\text{HO}^-\text{Cl}$ -Lös. mit Basen u. Abdampfen zur Krist., im großen, stets gemengt mit Chloriden, deren Anwesenheit nicht stört, durch Leiten von Chlor über feste, überschüssige starke Basen oder in deren wäss. Lös. (Prozeß s. oben u. Chlorkalk), in den Bleichereien durch Elektrolyse von  $\text{NaCl}$ -Lös., worauf die Lös. direkt Anw. findet (Elektrolytbleichlauge). Die Lös. von Hypochloriten u. von unterchloriger Säure gibt mit Quecksilber geschüttelt braunes Quecksilberoxychlorid,  $\text{HgCl}_2 + x\text{HgO}$  (Unterschied von Chlorid., das weißes Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , bildet). Hypochlorite des Calciums u. Magnesiums finden med. Anw. als Caporit, Hyporit, Magnocid, Magnol, des Natriums als Antiformin usw.

*Eigensch.* der Hypochlorite s. Natrium- u. Calciumhypochlorit.

**Chlortrioxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , ist nur mit dem ebenfalls frei unbekanntem

**Chlorpentoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ , gemischt als  $(\text{ClO}_2)_x$ , s. unten, dargestellt.

**Chlorige Säure**,  $\text{HClO}_2$  oder  $\text{HO}^-\text{ClO}$ , ist nur in ihren Salzen den

Chlorigsäuren Salzen oder Chloriten bekannt; dieselben entstehen durch Einleiten von Chlordioxyd in Natriumperoxydlös.:  $2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{NaClO}_2$ ; aus den wäss. Lös. der Alkalichlorite fallen Schwermetallsalzlös.



die betr. Metallchlorite aus, z. B.  $2\text{KClO}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ , das gelbe, explosive Krist. bildet.

Die Chlorite werden durch Säuren zersetzt u. wirken dann oxydierend, da die freie  $\text{HClO}_2$  sofort in  $\text{HCl} + 2\text{O}$  zerfällt; in stark alkal. Lös. erwärmt gehen sie in Chlorate über;  $3\text{KClO}_2 = \text{KCl} + 2\text{KClO}_3$ .

**Chlordioxyd**,  $\text{ClO}_2$ , oder Chlortetroxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  (Struktur S. 147).

*Darst.* Man bringt zu konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach u. nach kleine Mengen Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_3$ ), u. destilliert bei nicht über  $30^\circ$ ; zuerst entsteht Chlorsäure, welche durch die wasserentziehende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sofort weiter zerfällt:  $3\text{ClO}_3\text{H} = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4\text{H}$  (Überchlorsäure).

*Eigensch.* Rotgelbes, charakt. riechendes, oxydierendes Gas, bei  $10^\circ$  zu einer roten Flüss., bei  $-79^\circ$  zu gelben Krist. verdichtbar, beide  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  (S. 184); es zersetzt sich mit org. Stoffen, oder über  $30^\circ$  erwärmt unter Explosion.

W. löst es unverändert mit gelber Farbe, Alkalihydroxydlös. entfärben die wäss. Lös. unter Bild. von Alkalichlorit u. -chlorat:  $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , so daß es in der wäss. Lös. als  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , d. h. als das gegen W. beständige, gemischte Anhydrid der chlorigen Säure u. Chlorsäure vorhanden sein muß.

**Chlorsäure**,  $\text{HClO}_3$ , oder  $\text{HO}\cdot\text{ClO}_2$ , Struktur s. S. 147, Bild. s. Chlordioxyd.

*Darst.* Durch Zerlegen von Bariumchlorat,  $\text{BaClO}_3$ , mit der entspr. Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Abfiltrieren d. Bariumsulfats u. Konz. d. Lös. im Vakuum.

*Eigensch.* Man gewinnt so eine wäss. Lös. von höchstens 40 Proz.  $\text{HClO}_3$  als dicke geruchlose Flüss., am Lichte oder bei  $40^\circ$  allmählich zerfallend in Überchlorsäure usw. (s. diese); sie wirkt stark oxydierend, wobei manche org. Verb. entzündet werden, hingegen ist sie stark verdünnt sehr beständig; fügt man dieser Lös., oder der angesäuerten Lös. eines Chlorats, Osmiumdioxyd zu, so wird sie stark oxydierend, indem aus  $\text{OsO}_3$  vorübergehend  $\text{OsO}_4$  als Sauerstoffüberträger entsteht; weitere Eigensch. s. Chlorate.

**Chlorsäure Salze oder Chlorate.** *Darst.* Im Großen durch Elektrolyse von Chloriden (s. Kaliumchlorat); sie entstehen auch neben Chloriden beim Leiten von überschüssigem Chlor über starke feste Basen oder in deren Lös. (Prozeß S. 184); hierbei bilden sich, solange freie Basen vorhanden sind, Hypochlorite, sobald aber Chlor im Überschuß ist, gehen die Hypochlorite in Chlorate über, wobei Wärme den Vorgang beschleunigt. Chlor macht aus zuerst gebildetem Hypochlorit unterchlorige Säure frei:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOCl} = \text{NaCl} + 2\text{HClO}$ , welche das noch vorhandene Hypochlorit oxydiert:  $2\text{HOCl} + \text{NaOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ ; die entstandene  $\text{HCl}$  macht wieder aus dem Hypochlorit  $\text{HOCl}$  frei usw., bis alles Hypochlorit in Chlorat übergeführt ist.

*Eigensch.* Sie sind lösli. in Wasser; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickeln sie explodierendes Chlordioxyd (S. 183), mit  $\text{HCl}$  Chlor, neben etwas Chlordioxyd:  $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$  (Anw. zur Zerstörung pflanzlicher u. tierischer Stoffe, namentlich bei der gerichtl. Analyse).

Chlorate geben leicht ihren O ab (s. S. 159<sub>1</sub>) u. zersetzen sich deshalb unter Explosion, wenn sie mit oxydierbaren Stoffen, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, org. Verb. verrieben oder erhitzt werden.

Die Köpfe schwedischer Zündhölzer, aus Schwefelantimon +  $\text{KClO}_3$  bestehend, entzünden an der roten Phosphor enthaltenden Reibfläche.

*Erkenn.* Durch Silbernitrat werden Chlorate aus ihren Lös. nicht gefällt (s. Chlorionen S. 83); für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate (s. unten) u. dann in Chloride u. O; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, geben sie explodierendes gelbes  $\text{ClO}_2$ -Gas (S. 183).

**Chlorheptoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , entsteht durch Dest. von Überchlorsäure mit Phosphorperoxyd:  $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_7$ , als dicke bei  $80^\circ$  sied. farblose Flüss., auf oxydierbare Substanzen wenig einwirkend, durch Schlag oder Entzündung explodierend, in W. löslich zu  $\text{HClO}_3$ .

**Überchlorsäure**,  $\text{ClO}_4\text{H}$  (Struktur S. 147). *Darst.* Aus Chlorsäure (s. diese) durch Belichten oder Erwärmen:  $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + 4\text{O}$ ; gew. durch Dest. von Kaliumperchlorat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum (s. unten).

*Eigensch.* Dicke, rauchende Flüss., welche mit  $\text{H}_2\text{O}$  krist. Hydrate.



$\text{HClO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ , bildet, heftig oxydiert u. dabei manche org. Stoffe unter Explosion entzündet, die Haut ätzt u. allmählich in  $\text{HCl} + \text{O}_2$  zerfällt; dagegen sind ihre Lös. in W. beständig, nicht oxydierend, durch  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zersetzbar.

Überchlorsaure Salze oder Perchlorate. *Darst.* 1. Bei der Elektrolyse von wäss. Lös. der Chlorate am pos. Pole, durch die Einw. des sich dort entwickelnden O auf die Chlorate. 2. Indem man Chlorate etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie zunächst in Chlorid u. Perchlorat übergehen, z. B.:  $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$  (S. 159,1); das leichtl. Kaliumchlorid wird durch Behandeln der Schmelze mit W. entfernt.

*Eigensch.* Sie geben, wie Chlorate, ihren Sauerstoff leicht an oxydierbare Verb. ab, aber solche Mischungen explodieren nur durch Initialzündung; ferner unterscheiden sie sich von Chloraten dadurch, daß sie von  $\text{HCl}$  nicht angegriffen werden, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein explodierendes gelbes  $\text{ClO}_2$ -Gas, sondern farblose  $\text{HClO}_4$  abspalten, sowie durch die Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats.

### c. Allgemeines über Bleichen u. Bleichstoffe.

Bleichen heißt die chem. Entfärbung von org. Naturprodukten, namentlich von Tier- u. Pflanzenfasern, d. h. die Zerstörung von in diesen vorkommenden org. Farbstoffen, um erstere farblos (gebleicht) zu erhalten, bzw. um sie in hellen Tönen färben zu können.

Auch die Zerstörung von Obst-, Wein-, Tintenflecken ist ein Bleichprozeß. Reduktionsmittel (z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) bleichen meist ohne Zerstörung der Farbstoffe, indem sie mit denselben farblose Verb. bilden, die aber leicht wieder die Farbstoffe zurückbilden (s. Leukoverb.); es sind daher durch Reduktion gebleichte Stoffe durch Auswaschen von den Farbstoffverb. zu befreien u. ebenso durch Oxydation gebleichte Stoffe, wegen der die Gewebe zerstörenden Wirkung dieser Mittel.

Bleichstoffe sind Oxydations- oder Reduktionsmittel u. müssen nach dem zu bleichenden Material versch. sein; z. B. werden tierische Gewebe u. Stroh durch Oxydation mit Chlor u. Chlorverb. wenig gebleicht u. mehr oder minder zerstört (s. unten).

Die Entfärbung von gelösten org. Farbstoffen erfolgt nicht durch Bleichen, sondern auf physik. Wege durch Farbstoff adsorbierende Mittel (S. 74).

Natur- oder Rasenbleiche beruht auf Wirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf nasse, über Rasen gebreitete Gewebe auftritt; dieselbe findet nur noch vereinzelt, z. B. für Leinen u. Wachs, Anw.

Pflanzenfaserbleiche, meist auch Wachsbleiche, erfolgt durch Einw. von Chlor auf das befeuchtete Material, wobei die entstehende Unterchlorigsäure ( $\text{ClOH}$ , s. S. 182) oxydierend wirkt, oder es werden die Gewebe in die wäss. Lös. von Hypochloriten (z. B. von Chlorkalk oder Elektrolytbleichlauge) getaucht, dann durch verd. Säuren u. nach deren Auswaschen durch Natriumthiosulfatlös. (Antichlor) gezogen, um sie vom anhaftenden Chlor zu befreien:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl} = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Natriumtetrathionat).

Tierfaserbleiche, meist auch die Fett- u. Leimbleiche, erfolgt durch Einw. von Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ , s. S. 173) auf das befeuchtete Material.

Auch Wasserstoffperoxyd (bzw. Natriumperborat oder Natriumperoxyd S. 167,4), Hyposulfite (S. 178), Ozon (S. 161) kommen, namentlich zum Bleichen feiner tierischer u. pflanzlicher Fasern (Papiergewebe, Seide, Federn), immer mehr in Anwendung.

## 2. Brom.

Atomgewicht 79,7 = Br. Entdeckt von Balard 1826.

*Vork.* 1. Nur gebunden, hauptsächlich an Natrium, Magnesium u. Kalium, im Meerw., in manchen Solquellen (Kreuznach usw.), im Toten Meer, namentlich aber in den Abraumsalzen (s. Kaliumchlorid); Silberbromid als das seltene Mineral Bromit.

2. Org. gebunden in allen im Meerw. lebenden Pflanzen u. Tieren, in der Schilddrüse u. dem Sekret der Purpurschnecke (s. Indigo).



*Darst.* 1. Beim teilweisen Abdampfen des Meerw. scheiden sich die schwererlösl. Chloride ab u. die leichtl. Bromide bleiben gelöst; aus dieser Lös. (Mutterlauge, S. 79) u. aus der Mutterlauge der Abraumsalze, scheidet man das Br ab durch Dest. mit Mangandioxyd u.  $H_2SO_4$  (S. 180, 2).

2. Aus den Mutterlauge scheidet man Br auch ab durch Einleiten von Chlor, z. B.  $KBr + Cl = KCl + Br$  oder durch Elektrolyse, wobei das freiwerdende Brom gelöst bleibt u. durch Dest. ausgetrieben wird.

*Eigensch.* Braunrote, giftige Flüss. (\*Bromum), neben Quecksilber das einzige bei gew. Temp. flüss. Element, vom spez. Gew. 3,18 bei  $0^\circ$ , bei  $63^\circ$  siedend, schon bei gew. Temp. flüchtig, bei  $-7^\circ$  zu schwarzbraunen Krist. erstarrend. Es riecht eigenartig (bromos Gestank), ätzt die Haut, u. seine gelbroten Dämpfe greifen Schleimhäute heftig an.

1 T. W. von  $15^\circ$  löst 3,3 T. Brom (Bromwasser); aus der ges. wäss. Lös. scheidet sich bei  $0^\circ$  kristallin., gelbes Bromhydrat,  $Br_2 + 8H_2O$  ab; mit braunroter Farbe löst sich Brom leicht in Ä., Wg. usw. (s. unten 2).

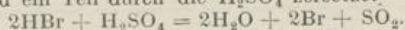
Es hat chem. große Ähnlichkeit mit Cl, aber geringere Verwandtschaft zu den Elementen (außer zu O, s. S. 180); es zersetzt W. sehr langsam zu  $2HBr + O$ , oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von W. u. wirkt daher auch bleichend; mit H vereinigt es sich ohne Explosion u. nur beim Erwärmen.

Mit S bildet es dunkelrotes flüss. Schwefelbromid,  $S_2Br_2$ , mit Cl braunes flüss. Bromchlorid,  $BrCl$ , das bei  $10^\circ$  zerfällt; mit Brom getränkte Kieselgurstrangen heißen festes Brom, Bromum solidificatum.

*Erkenn.* 1. Es färbt Stärkekleister orange. 2. Schwefelkohlenstoff u. Chloroform lösen es braunrot (Unterschiede von Jod in Lös. S. 189, 2).

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Bromwasserstoff, HBr.** *Darst.* 1. Man leitet H- u. Br-Gas durch schwachglühende (meist zur Erhöhung der Ausbeute mit Platinasbest gefüllte) Röhren. Durch Dest. von Bromiden mit konz.  $H_2SO_4$  (S. 182, 1) erhält man zwar HBr, aber es wird ein Teil durch die  $H_2SO_4$  zersetzt:



2. Phosphorbromid ( $PBr_3$ ) wird mit W. erwärmt oder man läßt zu rotem Phosphor unter W. Brom fließen:  $P + Br_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_4$ .

3. Durch Einleiten von  $H_2S$  zu in W. vertheiltem Brom bis zur Entfärbung, Abfiltrieren des ausgeschiedenen S u. Destill. erhält man eine wäss. Lös. mit 48 Proz. HBr (S. 72):  $H_2S + 2Br = 2HBr + S$ .

4. Bei Einw. von Br. auf erhitzte Kohlenwasserstoffe (z. B. auf Naphthalin  $C_{10}H_8$ , Anthracen  $C_{14}H_{10}$ , Benzol  $C_6H_6$ ) entweicht HBr u. es entstehen Bromderivate, z. B.  $C_6H_6 + 4Br = C_6H_4Br_2 + 2HBr$ .

*Eigensch.* Neutrales, an der Luft rauchendes (S. 183), stechend riechendes Gas; von  $800^\circ$  an zerfallend, bei  $-65^\circ$  flüssig, bei  $-88^\circ$  kristallin.

1 Vol. W. löst bei  $15^\circ$  550 Vol. = 70 Gew. Proz. HBr u. bildet damit eine saure Lös., die Bromwasserstoffsäure; diese siedet bei  $125^\circ$  u. enthält dann 48 Proz. HBr, bei 1,49 spez. Gew.; bei Stehen an der Luft wird sie durch Br-Abscheidung rot; \*Acidum hydrobromicum enthält 25 Proz. HBr.

Bromwasserstoffsäure Salze oder Bromide werden analog den Chloriden erhalten, oder wie Kaliumbromid dargestellt.

*Erkenn.* 1. Silbernitrat fällt aus Lös. der HBr oder der Bromide gelbweißes Silberbromid,  $AgBr$ , unl. in Salpetersäure, lösl. in viel Ammoniak, am Licht, wie  $AgCl$  u.  $AgJ$ , aber rascher dunkel werdend; es findet teilweise Spaltung in Silber u. Halogen statt und je nach der Menge des entstande-



nen Silbers ist die dunkle Färbung wechselnd; Chlor- oder Bromw. stellen die ursprüngliche Farbe wieder her.

2. Aus Lös. der HBr oder der Bromide macht Chlorw. Brom frei, das sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform braunrot löst (s. Jodide).

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

##### Unterbromige Säure, HBrO. Bromsäure, HBrO<sub>3</sub>.

Man kennt keine Oxyde des Broms u. nur vorerwähnte zwei Oxysäuren; diese werden wie die entspr. Chlorverb. dargestellt (s. S. 184 u. 185).

Unterbromigsaure Salze oder Hypobromite, sowie Bromsaure Salze oder Bromate werden wie die entspr. Chlorverb. erhalten u. haben in ihrem Verhalten mit diesen größte Ähnlichkeit, sind aber nebst ihren Säuren viel beständiger u. sind nicht explosibel.

Alkalihypobromitlös. oder Bromlauge, durch Lösen von Brom in Alkalilauge erhalten (S. 184) findet als Oxydationsmittel vielfache Anw.

### 3. Jod.

Atomgewicht 126,9 = J. Entdeckt von Courtois 1811.

*Vork.* 1. Nur gebunden (namentlich an Natrium, Calcium, Magnesium) in geringer Menge in einigen Salzquellen (Tölz), im Meerw., selten als Jodsilber u. Jodblei; Chilesalpeter enthält Natriumjodat (NaJO<sub>3</sub>). 2. Gebunden an Eiweißstoffe in sehr geringer Menge in allen Landpflanzen, vielen Seetieren (Schwämmen, Korallen), Seepflanzen u. in der Schilddrüse; in den in der Luft verbreiteten Sporen niederer Organismen (wichtig für den Lebensprozeß).

*Darst.* 1. Die Asche (Kelp oder Varec genannt) der Meertange, bis 1 Proz. Jod als Jodid enthaltend, wird mit W. ausgelaugt, aus der Lös. durch teilweises Abdampfen die schwerl. Chloride abgeschieden u. aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Natriumjodid (NaJ) mit Braunstein + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder durch Cl (Prozesse wie bei Chlor S. 180) oder durch Elektrolyse das J frei gemacht, welches beim Erhitzen der betr. Flüss. verdampft.

2. Aus der Mutterlauge des Chilesalpeters, die bis 0,3 Proz. Jod als Natriumjodat enthält, durch Einleiten von SO<sub>2</sub> unter Erhitzen (S. 174, 1).

Oder man reduziert das Jodat der Mutterlauge mit SO<sub>2</sub> u. fällt das entstandene Jodid mit Cuprisulfatlös. als Cuprojodid, CuJ, das wie NaJ (s. oben) behandelt wird.

*Eigensch.* Graue, giftige, metallglänzende, rhombische Blättchen vom spez. Gew. 4,9 bei 116° schmelzend (\*Jodum), bei 183° veilchenblaue (iodes veilchenfarbig) Dämpfe bildend. Es verdunstet schon bei gew. Temp., riecht eigenartig, verbindet sich erst bei Rotglut mit H zu HJ, zersetzt W. nicht, oxydiert aber viele Stoffe bei dessen Gegenwart, färbt die Haut braun u. wird von Salpetersäure zu Jodsäure oxydiert.

In W. ist es fast unl., leichtl. mit brauner Farbe in Wg. (\*Tinctura Jodi), in Ä., wäss. Kaliumjodidlös. (Lugolsche Lös.), s. ferner unten 2.

Es verhält sich dem Br u. Cl ähnlich, ist aber chem. weniger energisch wie Br u. wird durch beide aus seinen O-freien Verb. abgeschieden.

Mit Cl bildet Jod krist. braunes Jodmonochlorid, JCl, oder krist. gelbes Jodtrichlorid, JCl<sub>3</sub>, mit Br krist. braunes Jodmonobromid, JBr, auch Jodpentafluorid, JF<sub>5</sub>, ist bekannt; W. zerlegt dieselben meistens.

Mit S bildet es graue, kristallin. Gemenge versch. Zusammensetzung.

Von Tierkohle, Bolus, Talk adsorbiertes Jod findet als Ibol med. Anw.

Jod kann dreiwertig sowie als einwertige Gruppe JO den H von Säuren ersetzen u. so Jodi- u. bas. Jodverb. bilden, z. B. Jodijodat J(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = J<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, bas. Jodijodat JO(JO<sub>3</sub>) = J<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ferner J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, JO(NO<sub>3</sub>), (JO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.



*Erkenn.* 1. Jod gibt mit Stärkekleister eine tiefblaue, beim Erwärmen sich vorübergehend entfärbende Adsorptionsverb. (s. S. 74).

2. Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löst J unverändert, daher violett; andere Lösungsmittel lösen J braun infolge der Bild. unbeständiger Verbindungen mit ihnen.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Jodwasserstoff**, HJ. *Darst.* Analog der HBr, s. S. 187.

*Eigensch.* Neutrales, an der Luft rauchendes Gas (S. 183), bei  $-35^{\circ}$  flüss., unter  $-51^{\circ}$  krist. 1 Vol. W. löst bei  $15^{\circ}$  400 Vol. = 76 Gew.-Proz. HJ, u. bildet damit eine stark saure Lös., die Jodwasserstoffsäure, welche bei  $126^{\circ}$  siedet u. dann 57 Proz. HJ enthält bei einem spez. Gew. von 1,7 (S. 72).

Beim Stehen am Lichte scheidet sie J ab u. wird braun; schon bei  $200^{\circ}$  beginnt HJ zu zerfallen, durch O oder oxydierende Substanzen wird sie zersetzt:  $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ , weshalb sie als Reduktionsmittel dient.

Jodwasserstoffsäure Salze oder Jodide werden analog den Bromiden erhalten u. verhalten sich wie diese gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Erkenn.* 1. Silbernitrat fällt aus der Lös. von HJ oder Jodiden hellgelbes Silberjodid  $\text{AgJ}$ , rein gegen Licht ziemlich beständig u. unlösl. in Ammoniak (Unterschiede von  $\text{AgCl}$  u.  $\text{AgBr}$ ) u. in Salpetersäure.

2. Cl, Br, Ferrichloridlös. usw. (s. Darst. von J) machen aus Lös. von HJ oder Jodiden J frei, wie oben angegeben erkennbar.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Unterjodige Säure, HJO.
Jodpentoxyd, $\text{J}_2\text{O}_5$ .	Jodsäure, $\text{HJO}_3$ .
—	Überjodsäure, $\text{HJO}_4$ .

Ferner sind  $\text{J}_2\text{O}_4$  u.  $\text{J}_4\text{O}_4$  bekannt (s. Jod); vom unbekanntem Jodosoxyd  $\text{OJH}$  u. Jodohydroxyd  $\text{O}_2\text{JH}$ , sowie Jodoniumhydroxyd  $\text{HO}^+\text{JH}_2$ , leiten sich durch Ersatz der H-Atome durch K. W. Radikale org. Verb. ab, welche die Radikale am Jod gebunden enthalten, z. B.  $\text{OJ}(\text{C}_6\text{H}_5)$  Jodosobenzol.

**Unterjodige Säure**, HJO, ist nicht bekannt u. ihre Salze, die

Unterjodigsäuren Salze oder Hypojodite nur in Lös.; diese entstehen neben Jodiden durch Auflösen von J in verd., wäss. kalten Lös. der Basen (*Eigensch.* u. Prozeß s. Hypochlorite, S. 184).

**Jodpentoxyd**,  $\text{J}_2\text{O}_5$ , Jodsäureanhydrid, entsteht durch Erwärmen von Jodsäure auf  $170^{\circ}$  als weißes, kristallin. Pulver, das bei  $300^{\circ}$  in  $\text{J}_2 + \text{O}_5$  zerfällt.

**Jodsäure**,  $\text{HJO}_3$ , Acidum jodicum, erhält man durch Erhitzen von Jod mit Salpetersäure:  $3\text{J} + 5\text{HNO}_3 = 3\text{HJO}_3 + 5\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  oder aus  $\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2\text{O}_5$ ; sie bildet wasserl., nicht wie  $\text{HClO}_3$  explodierende Krist.

Jodsäure Salze oder Jodate erhält man neben Jodiden, durch Lösen von J in Basen u. Abdampfen zur Krist. (Prozeß s. Chlorate S. 184). Reduktionsmittel, z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HJ, machen aus Jodsäure u. aus Jodaten Jod frei:  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$  (Anw. v.  $\text{HJO}_3$  als Reagens auf diese.

**Überjodsäure**,  $\text{HJO}_4$ , nur mit 2 Mol. W. als  $\text{H}_5\text{JO}_6$  bekannt, bildet Krist. u. entsteht durch Einw. v. J auf Überchlorsäurelös. (S. 153):  $\text{HClO}_4 + \text{J} = \text{HJO}_4 + \text{Cl}$ ; sie wirkt nebst ihren Salzen oxydierend.

Überjodsäure Salze oder Perjodate leiten sich außer von  $\text{HJO}_4$  auch ab von  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6 (= 2\text{HJO}_4)$ ,  $\text{H}_3\text{JO}_5 (= \text{H}_5\text{JO}_6 - \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9 (= 2\text{H}_3\text{JO}_5 - \text{H}_2\text{O})$  usw.; sie bilden in W. schwer- oder unlösl. Krist.

#### 4. Fluor.

Atomgewicht 19 = F. Frei hergestellt von Moissan 1886.

*Vork.* Nur gebunden; als Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , u. Kryolith,  $3\text{NaF} + \text{AlF}_3$  (Eisstein), als  $\text{CaFCl}$  im Phosphorit u. Apatit, als NaF in einigen Mineralquellen u. vielen Pflanzen, als  $\text{CaF}_2$  in den Knochen u. Zähnen.



Frei, eingeschlossen in einigen Flußspatarten, entstanden durch die radioaktive Wirkung der sie begleitenden Uranverbindungen.

*Darst.* Wasserfreier Fluorwasserstoff (HF), in welchem Fluorkalium (KF) gelöst ist, wird bei  $-30^{\circ}$  der Elektrolyse in einem Apparate von Kupfer unterworfen, wobei sich an dem aus Platiniridium bestehenden pos. Pole Fluor abscheidet. Fluorkalium macht wasserfreien Fluorwasserstoff für den elekt. Strom leitend, die Elektroden aus Platiniridium u. der Apparat aus Kupfer widerstehen bei der niederen Temp. dem freien Fluor.

*Eigensch.* Grüngelbes Gas, 1,26 mal schwerer als Luft, heftig reizend, bei  $-187^{\circ}$  zu einer gelben Flüss. verdichtbar, welche bei dieser Temp. fast keine chem. Verwandtschaft mehr hat u. bei  $-223^{\circ}$  krist.

Es ist das reaktionsfähigste Element u. verbindet sich unter Flammenerscheinung schon bei gew. Temp. mit allen Metalloiden, außer mit O, Cl, Stickstoff, Edelgasen; mit H reagiert es schon im Dunkeln bei  $-25^{\circ}$ ; bei gew. Temp. oder bei gelindem Erwärmen verbindet es sich mit den Metallen, nur mit Gold u. Platin erst bei Rotglut.

Viele org. Verb., z. B. Wg., Ä., Terpentinöl, entzündet es, da es sich mit deren H verbindet; mit W. gibt es sofort 2 HF u. O, der bis 14 Volumproz. Ozon enthält; es macht aus Chloriden, Bromiden, Jodiden die betr. Halogene frei, Glas greift es unter  $100^{\circ}$  nicht an (s. unten).

*Erkenn.* Der Nachweis von Fluor kommt wegen seiner großen chem. Verwandtschaft nicht in Betracht, sondern nur von HF u. dessen Verb.

#### Verbindungen des Fluors.

**Fluorwasserstoff, HF.** *Vork.* Gebunden in den Fluoriden.

*Darst.* 1. Fluoride (die Salze von HF), u. zwar meistens Flußspat oder Kryolith, werden mit  $H_2SO_4$  in Bleigefäßen (s. unten) erhitzt, z. B.  $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$ .

2. Als Nebenprodukt bei der Aufschließung der Calciumphosphate mit  $H_2SO_4$  zur Darst. von Phosphatdünger.

*Eigensch.* Giftiges, ätzendes, neutrales, an der Luft rauchendes Gas, zu einer Flüss. verdichtbar, die bei  $19^{\circ}$  siedet u. bei  $-102,5^{\circ}$  krist., in W. löst sich HF in jedem Verhältnis u. bildet damit eine saure Lös., die Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure (Acidum hydrofluoricum). Diese Lös. siedet konstant bei  $120^{\circ}$  u. enthält dann 35 Proz. HF bei einem spez. Gew. von 1,15 (s. S. 72); sie löst alle Metalle unter H-Entwicklung zu Fluoriden, außer Gold, Platin, Blei; ferner ätzt sie u. ebenso ihr feuchtes Gas, Gläser, bzw. löst dieselben, indem sie mit deren Hauptbestandteil, dem Silicium (bzw. Siliciumdioxid,  $SiO_2$ ), gasförmiges Siliciumfluorid,  $SiF_4$ , bildet:  $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ ; dementspr. kann man die Lös. nur in Blei-, Platin- oder Gummiflaschen oder mit Paraffin überzogenen Glasflaschen aufbewahren.

Flußsäure dient daher zum Ätzen von Glas u. Porzellan u. zum Lösen (Aufschließen) von solchen Kieselsäureverb. (s. diese), welche von anderen Säuren nicht gelöst werden; sie tötet in kleinen Mengen die Spaltpilze der Buttersäure- u. Milchsäuregärung, nicht aber die Sproßpilze der Alkoholgärung u. findet daher Anw. in der Gärtechnik, auch dient sie zum Holzkonservieren.

Die wäss. Lös. von HF ätzt durchsichtig, HF-Gas ätzt matt, Zusatz von Ammoniumfluorid zur wäss. Lös. läßt die Ätzung abstimmen (Glasätz-tinte), wobei außer  $SiF_4$  auch  $H_2SiF_6$  bzw. deren Salze entstehen können.



Fluorwasserstoffsäure Salze oder Fluoride werden durch Einw. von HF auf die betr. Metalle erhalten; Blei, Gold, Platin sind unl. in HF; im Gegensatz zu den anderen Haliden ist Silberfluorid in W. lösl., Natriumaluminiumfluorid (S. 189) u. die Fluoride der Calciumgruppe in W. unl.; überschüssige HF löst W. unl. Fluoride zu sauren Fluoriden, z. B. zu  $\text{CaF}_2 + 2\text{HF}$ .

Auch beim Neutralisieren mit Basen bildet sie zuerst saure Salze, z. B.  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2 (= \text{NH}_4\text{F} + \text{HF})$ ,  $\text{NaHF}$  usw., die dann mit überschüssiger Base oder beim Schmelzen in neutrale Salze, z. B.  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$  usw. übergehen; mit den meisten Metalloxyden u. vielen Nichtmetalloxyden bildet HF den Sauerstoffsäuren analog konstit. Säuren, z. B.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  analog  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HBF}_4$  analog  $\text{HBO}_2$ , u. außerdem bildet sie komplexe Salze, z. B.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  usw.

*Erkenn.* Durch die glasätzende Wirkung: Fluoride werden im Bleitiegel mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, wobei man die entweichenden feuchten Flußsäuredämpfe auf eine Glasplatte einwirken läßt, die mit Wachs oder Paraffin überstrichen ist, in das Buchstaben eingraviert sind; nach dem Abwischen des Wachses sind die Buchstaben im Glase eingätzt.

### Elemente u. Verbindungen der Stickstoffgruppe.

#### Stickstoff. Phosphor. Arsen. Antimon.

Diese Elemente sind in ihren Verb. vorwiegend drei- u. fünfwertig.

Mit steigendem Atomgew. nimmt deren Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, sowie der metallische Charakter zu; von nacherwähnten Verb. dieser Elemente können die des Stickstoffs meist nur indirekt dargestellt werden.

Die Verb. mit H haben meist Basencharakter (nur Azoimid,  $\text{N}_3\text{H}$ , ist eine Säure), die Verb. mit O haben meist Säurecharakter; der bas. Charakter der H-Verb. u. der Säurecharakter der O-Verb. nimmt mit steigendem Atomgew. immer mehr ab.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen; Phosphorwasserstoff ( $\text{PH}_3$ ) verbindet sich nur mit HBr u. HJ, Arsenwasserstoff ( $\text{AsH}_3$ ) u. Antimonwasserstoff ( $\text{SbH}_3$ ) zeigen keine bas. Eigensch. mehr.

Tri- u. Pentoxyde des Stickstoffs, Phosphors, Arsens sind Säureanhydride, die des Antimons auch zugleich Basenanhydride.

Mit S, Se, Te u. Halogenen bilden sie feste Verb., von denen die Chloride (außer denen des N) durch W. zersetzt werden.

Mit Metallen geben sie Verb., von denen die Nitride u. Phosphide durch W. zersetzt werden.

Wismut, Vanadium, Niobium, Tantal, die sich im period. System hier anschließen (S. 99), besitzen vollständig metallischen Charakter u. werden daher erst bei den Metallen besprochen; sie verbinden sich, außer Bismut, nicht mehr mit H.

#### 1. Stickstoff oder Nitrogenium.

Atomgewicht 14 = N. Entdeckt von Scheele u. Priestley 1772.

*Vork.* Frei in manchen Quellen u. Vulkangasen in der Luft, zu 78,1 Vol. Proz., adsorbiert in allen Eruptivgesteinen (d. h. in Gesteinen vulkanischen Ursprungs), im Ackerboden, Blut.

Gebunden namentlich als Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  (Salpeter, daher Nitrogenium, von Nitron Salpeter u. gennao erzeuge), Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter), ferner als Ammoniak  $\text{NH}_3$  (S. 193) u. als Bestandteil der Eiweißstoffe u. vieler anderer org. Verb. der Pflanzen u. Tiere, sowie der fossilen Pflanzen (Steinkohlen).



*Bild.* 1. Aus Luft, die sich in einem durch Quecksilber abgeschlossenen Glasrohr befindet, entfernt man deren O durch Einführen starker Reduktionsmittel, z. B. von Phosphor, Alkalimetallen, Hyposulfiten, Cuprochlorid, best. organ. Verb. (s. Pyrogallol). In einer mit Luft gefüllten, durch W. abgeschlossenen Glasglocke verbrennt entzündeter Phosphor mit dem O der Luft zu Phosphorpentoxyd ( $P_2O_5$ ) das sich im W. zu Metaphosphorsäure löst:  $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ . Beim Leiten von Luft über glühende unedle Metalle wird von diesen der O gebunden.

Aus Luft erhaltener N enthält stets geringe Mengen von fünf anderen gasförm. Elementen (den sog. Edelgasen), die sich nur schwierig trennen lassen (s. Elemente der Argongruppe).

2. Durch Einleiten von Cl in überschüssige Ammoniaklös. (S. 198):  $NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$ ; dabei bildet HCl mit dem noch unzersetzten Ammoniak weiße Dämpfe von Ammoniumchlorid,  $NH_4Cl$ , welche sich im W. lösen; ist Cl im Überschuß, so verbindet sich dieses mit dem nasz. H zu explodierendem Chlorstickstoff,  $NCl_3$ , der sich in gelben Tropfen abscheidet.

3. Bei der Elektrolyse einer wäss. Lös. von Ammoniak,  $NH_3$  (S. 193).

4. Manche org. N-Verb. spalten diesen beim Erhitzen oder bei der Oxydation ihrer Lös. ab (s. Amine, Harnstoff, Diazoverb.); alle org. N-Verb. spalten diesen ab beim Glühen mit Cuprioxyd (Qual. u. quant. Best. des N in org. Verb., s. Elementaranalyse).

5. Gewisse Spaltpilze, die sog. Salpeterfresser, nehmen gebundenen N aus dem Erdreich (namentlich aus dessen Salpeter) als Nahrung auf u. geben freien N an die Luft ab; ohne ihre Tätigkeit würde die Erde allmählich in eine Salpeterwüste verwandelt.

*Darst.* 1. Durch Kochen einer wäss. Lös. von Ammoniumnitrit:  $NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$ , d. h. man mischt die Lös. von Kaliumnitrit ( $KNO_2$ ) u. Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ), wobei Ammoniumnitrit entsteht. (Ammoniumnitrat liefert erhitzt Stickstoffoxydul, S. 200).

2. Durch Erwärmen einer wäss. Lös. von Ammoniak mit Hypochloriten (Chlorkalk) oder Hypobromiten:  $3CaCl(OCl) + 2NH_3 = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2N$ .

3. Im großen durch freiwilliges Verdunsten flüss. Luft; hierbei entweicht zuerst N (gemengt mit den Edelgasen, s. oben 1), der in eisernen Zylindern auf 100 Atm. komprimiert in den Handel kommt u. zur Darst. von Ammoniak (S. 194<sub>3</sub>), Kalkstickstoff (S. 194<sub>2</sub>), Nitriden (s. unten), zum Füllen von Halbwattglühlampen usw. dient.

*Eigensch.* Geruch- u. geschmackloses Gas, 0,97 leichter wie Luft, bei  $-195^\circ$  flüssig werdend, bei  $-213^\circ$  krist.; N ist weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend u. wirkt erstickend, wie jedes O-freie Gas, ist aber nicht giftig (daher sein Name Stickstoff u. sein französ. Name Azote (a ohne, zoein leben); in W. ist er fast unl., Holzkohle adsorbiert bei  $0^\circ$  15 Vol. N, bei  $-185^\circ$  155 Vol. N.

Chem. ist N ziemlich träge; in der Kälte verbindet er sich direkt nur mit Lithium, in der Hitze aber mit einer größeren Anzahl von Metallen u. Metalloïden zu Nitriden, z. B. zu Lithiumnitrid ( $Li_3N$ ), Magnesiumnitrid ( $Mg_3N_2$ ), Bornitrid (BN), welche mit W. den N als Ammoniak ( $NH_3$ ) ab-



spalten, (S. 194<sub>4</sub>); glühendes Calciumcarbid bindet N zu Kalkstickstoff:  
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{C}$  (über 1000° verläuft u. Proz. umgekehrt).

Nasz. N. bildet mit nasz. H Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), mit Halogenen explodierende Verb., z. B. Chlorstickstoff ( $\text{NCl}_3$ ), mit O bildet er 5 Verb., davon aber direkt nur Stickstoffoxyd (NO), mit S bildet er indirekt den explosiven, gelben, krist. Schwefelstickstoff ( $\text{N}_4\text{S}_4$ ) u. rotes, flüss. Stickstoff-pentasulfid ( $\text{N}_2\text{S}_5$ ).

Die Zahl der indirekt dargestellten organ. Verb. des N ist so groß, daß sie fast eine gesonderte Betrachtung als Chemie der Stickstoffverb. erfordert.

Alle Verb. deren Namen die Silbe „az“ enthalten (von Azote) sind N-Verb.

N dient zur Füllung von Wolframmetallfadenlampen, die wegen ihres geringen Stromverbrauchs Halbwattlampen heißen.

Die beiden Atome in der  $\text{N}_2$ -Mol. werden erst bei sehr hoher Temp. getrennt; diese Trennung können aber gewisse Bodenbakterien (Clostridium u. Azobakter) hervorbringen u. so den N der Luft direkt zu Nahrungseiweiß verarbeiten, ferner die Knöllchenbakterien, welche an den Wurzeln der Leguminosen leben (stickstoffsammelnde Bakterien), während alle anderen Pflanzen freien N nicht nutzbar machen können, sondern nur den N der Salpetersäure, bzw. des Ammoniaks. Reinkulturen dieser wenig verbreiteten Bakterien dienen als Nitragin zur Impfung der mit Leguminosen beplanteten Felder.

*Erkenn.* 1. N ist an der Abwesenheit aller für andere Gase charakt. Eigensch. erkennbar (s. Gasanalyse). 2. Leitet man N über glühendes Magnesium, so entsteht Magnesiumnitrid, das mit Wasserdampf Ammoniak entwickelt:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{HOH} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ .

**Aktiver Stickstoff** ist eine allotrope Modif., welche schon in der Kälte sehr reaktionsfähig ist, z. B. bildet er mit vielen Metallen Nitride, mit Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Blausäure,  $2\text{CHN}$ , mit Ozon Stickstoffoxyd, NO.

Er entsteht, wenn gewöhnl. N starken elekt. Induktionsfunken ausgesetzt wird, worauf der entstandene aktive N noch bis 20 Sekunden im Dunkeln ein gelbes Nachleuchten zeigt; dasselbe rührt daher, daß die in N-Jonen gespaltenen N-Mol. sich unter Lichtentw. wieder verbinden.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Ammoniak,  $\text{NH}_3$ . Hydroxylamin,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ .**

**Hydrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Azoimid,  $\text{N}_3\text{H}$ .**

**Ammoniak,  $\text{NH}_3$ .** *Vork.* 1. In geringer Menge, meist gebunden an Säuren, in der Luft, im Regenw., Erdreich, von dem es in das Quellw. gelangt, einigen Mineralw. (Nauheim), in Vulkangasen, im Karnallitsalz, Guano, Steinkohlenruß, als Ammoniumsulfat in Mineral Maskagnin.

2. Gebunden im Tierreiche im Magen- u. Darminhalt, im Harn, Blut, im Pflanzenreiche im Ahorn, Zuckerrübe usw., als Fäulnis- u. Verwesungsprodukt der Tier- u. Pflanzenstoffe frei u. gebunden (s. Bild. 5).

*Bild.* 1. Ammoniumnitrat entsteht in geringer Menge durch Einw. des elekt. Funkens auf feuchte Luft:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N} + \text{O} = \text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  (s. salpetrige Säure), Ammoniumnitrit bei Verbrennungen an der Luft u. Elektrolyse lufthaltigen W. (S. 162, 2).

2. Durch den elekt. Funken auf ein Gemenge N +  $\text{H}_2$  (s. S. 195).



3. Im nasz. Zustande vereinigen sich N u. 3H zu  $\text{NH}_3$ , daher entsteht es aus den Oxyden des N u. deren Säuren durch nasz. H u. andere Reduktionsmittel; z. B. beim Lösen von Zink in sehr verd. Salpetersäure (s. S. 205), oder beim Erwärmen verd. Salpetersäure (bzw. deren Salzen) mit gepulvertem Aluminium, Zink, Eisen, namentlich bei einem Überschuß starker Basen; durch den H, der sich dabei entwickelt (z. B.  $\text{Al} + 3\text{NaOH} = \text{Al}(\text{NaO})_3 + 3\text{H}$ ) wird zuerst die Salpetersäure zu N reduziert:  $\text{HNO}_3 + 5\text{H} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}$ , welcher sich dann mit dem nasz. H zu  $\text{NH}_3$  verbindet.

Auch beim Leiten eines Gasgemisches von NO u. H über erhitzten Platinasbest entsteht es:  $\text{NO} + 5\text{H} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Viele Metallnitride (S. 192) bilden bei der Einw. von W. Ammoniak, z. B.:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{HOH} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ . Viele organ. Verb. des N spalten bei der Hydrolyse (S. 164) diesen als  $\text{NH}_3$  ab (s. Nitrile u. Amide).

5. Bei der Fäulnis, d. h. der Zersetzung vieler org. N-Verb., z. B. von Harn, Kot, durch anaerobe Bakterien, ferner bei der trocknen Dest. (S. 47) solcher Stoffe (Vork. von  $\text{NH}_3$  im Leuchtgas, Tabakrauch usw.).

Kamelnist dient in baumlosen Steppen als Feuermaterial; beim Glimmen entwickelt er Ammoniak, das mit der aus dem Kochsalz des Mistes in der Hitze entstehenden HCl sich in den Rauchabzügen als  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$  ansetzte u. nach der Oase des Jupiter Ammon Sal ammoniacum oder Salmiak genannt wurde, woraus auch der Name Ammoniak entstand.

6. Beim Glühen der meisten org. N-Verb. mit starken Basen oder beim Kochen derselben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (s. Elementaranalyse).

Auch bei diesen Vorgängen treffen nasz. H u. N zusammen.

*Darst.* 1. Aus den Salzen des  $\text{NH}_3$  (den Ammoniums Salzen, S. 196), durch Erhitzen mit starken Basen, z. B. mit Alkalihydroxyden (KOH, NaOH, oder billigerem Calciumhydroxyd (gelöschem Kalk,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ ; diese Basen machen die schwächere Base  $\text{NH}_4\text{OH}$  frei, welche sofort in  $\text{NH}_3 + \text{HOH}$  zerfällt.

2. Durch Erhitzen der gesätt. wäss. Lös. des Ammoniaks (S. 196).

*Techn. Darst.* 1. Bei der trocknen Dest. der Steinkohlen (Koks- und Leuchtgasfabrikation), des Torfs u. der Melassenschlempe als Nebenprodukt; diese Stoffe enthalten bis 2 Proz. gebundenen N, welcher beim Erhitzen größtenteils mit dem ebenfalls gebundenen H Ammoniak bildet u. mit den entstandenen KW (dem Leuchtgas) entweicht; beim Leiten dieser Gase durch W. wird das  $\text{NH}_3$  absorbiert, die Lös. (Gaswasser) dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (s. S. 197), u. zur Trockne verdampft; das zurückbleibende rohe Ammoniumsulfat wird durch Sublimation gereinigt u. dann durch Erhitzen mit Basen zerlegt (Prozeß oben).

2. Aus Stickstoff (Nebenprodukt bei der O-Darst. aus Luft), den man über glühendes Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , leitet, wodurch Kalkstickstoff entsteht:  $\text{CaC}_2 + 2\text{N} = \text{C} + \text{CaCN}_2$ , welcher mit Wasserdampf Ammoniak abspaltet:  $\text{CaCN}_2 + 3\text{HOH} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$  (Frank-Caros Verfahren).

3. Direkt aus 3 Vol. H u. 1 Vol. N, wenn man das Gemisch bei 200 Atm. Druck mit gewissen Katalysatoren (z. B. gepulvertem Uran in eisernen Röhren) nicht über  $500^\circ$  erhitzt, worauf das  $\text{NH}_3$  (bis 8 Proz.) durch Abkühlen aus dem Gasgemenge flüssig abgeschieden u. letzteres aufs neue über den Katalysator geleitet wird (Habers Verfahren).



4. Aluminiumnitrid, durch Leiten von N über ein glühendes Gemenge von Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u. Kohle entstehend, gibt mit Wasserdampf Ammoniak u. wieder verwendbare Tonerde:  $2\text{AlN} + 3\text{HOH} = 2\text{NH}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (Serpeks Verfahren).

*Eigensch.* Neutrales Gas, dessen charakt. Geruch kleinste Mengen erkennen läßt, 0,59mal so schwer als Luft, bei  $-34^\circ$  flüss., bei  $-75^\circ$  krist.

Es ist sehr reaktionsfähig u. viele Metalloide (S. 198, b) u. Metalle ersetzen seine H-Atome; z. B. entsteht beim Leiten von  $\text{NH}_3$ -Gas über erhitztes Kalium Kaliumamid  $\text{NH}_2\text{K}$ , über erhitztes Magnesium Magnesiumnitrid:  $3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}$ , beide krist. Massen, wichtig für Synthesen.

Glühhitze oder andauernde elekt. Funken zerlegen 2 Vol.  $\text{NH}_3$ -Gas in 1 Vol. N- u. 3 Vol. H-Gas u. andererseits entsteht es aus letzteren Gasen durch den elekt. Funken (umkehrbare Reaktion):  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + 3\text{H}$ , woraus sich seine qualit. u. quantit. Zusammensetzung ergibt (S. 145).

Auch bei der Elektrolyse der wäss. Lös. von  $\text{NH}_3$  erhält man am pos. Pole 1 Vol. N-Gas, am neg. Pole 3 Vol. H-Gas; Hypochlorite u. Hypobromite machen aus der wäss. Lös. von  $\text{NH}_3$  dessen N frei (S. 192, 2).

1 Vol. W. von  $15^\circ$  löst 730 Vol. (= 0,52 Gew.-T.)  $\text{NH}_3$ -Gas, weshalb man dieses über Quecksilber oder durch Luftverdrängung auffangen muß; die wäss. Lös. heißt Salmiakgeist, Ätzammoniak; ihr spez. Gew. ist um so kleiner, je größer ihr Ammoniakgehalt ist; sie hat den Geruch des Ammoniaks, reagiert alkalisch, fällt aus den Lös. der Schwermetallsalze meist deren Hydroxyde, z. B.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , verhält sich also wie eine starke Base u. kann als eine wäss. Lös. von Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  gelten, welche  $\text{NH}_4$ -Ionen u. die alkalische Reaktion bedingende  $\text{OH}$ -Ionen (S. 84) enthält.

Die Verb.  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  (entspr. der Base  $\text{K}^+\text{OH}$ ) ist zwar nicht frei bekannt, wohl aber org. Derivate derselben, die sog. Ammoniumbasen (s. Abt. 3).

Beim Erhitzen der wäss. Lös. entweicht wieder alles  $\text{NH}_3$  (S. 76).

Da flüss.  $\text{NH}_3$  beim Verdampfen viel Wärme braucht, u. schon bei  $10^\circ$  unter 7 Atm. Druck erhalten wird, so findet es Anw. in den Eiserzeugungsmaschinen von Carre u. Linde; es kommt in eisernen Zylindern in den Handel, leitet den elekt. Strom nicht, löst aber viele Elektrolyte u. wird durch deren weitgehende elektrolyt. Dissoziation, wie reines W. stark leitend; Alkali- u. Erdalkalimetalle lösen sich darin mit blauer Farbe, ohne chem. Änderung.

\*Liquor Ammonii caustici. Ammonia, Ammonium hydricum solutum, Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0,96, enthält 10 Gew.-Proz.  $\text{NH}_3$  u. wird durch Verdünnen des konz. Salmiakgeistes mit W. erhalten.

\*Liquor Ammonii arisatus enthält auch Weingeist u. Anisöl.

Durch Ersatz der H-Atome des  $\text{NH}_3$  durch anorg. oder org. Radikale entstehen zahlreiche Derivate desselben, z. B. Amidosulfonsäure,  $\text{NH}_2^+\text{SO}_3\text{H}$  Nitramid,  $\text{NH}_2^+\text{NO}_2$ , Methylamin  $\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ , Sulfamid  $\text{NH}_2^+\text{SO}_2\text{NH}_2$ , usw.

Aber auch durch Anlagerung von einem oder mehreren Mol.  $\text{NH}_3$  an anorg. Salze bildet es Verb., z. B.  $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$ ; mit vielen Schwermetallsalzen bildet es komplexe Metallammoniakverb., die Ammine (S. 33).

$\text{NH}_3$  ist an der Luft nicht brennbar, brennt aber in Flammen weiter, da es dabei auf seine Verbrennungstemp. erhitzt wird; es ist daher auch in reinem O brennbar u. umgekehrt O in Ammoniak; u. das Gemisch beider Gase explodiert beim Anzünden:  $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$ .

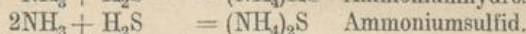
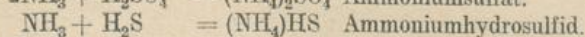
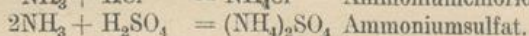
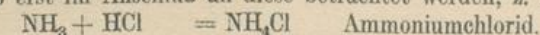
Best. Bakterien (Nitromonaden, S. 203) oxydieren  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HNO}_2$ , Chlor entzündet sich in  $\text{NH}_3$  unter Bild. weißer Dämpfe von Ammoniumchlorid (s.



S. 192,2), mit Chlorschwefel entsteht fester gelber explosibler Schwefelstickstoff:  $4\text{NH}_3 + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{N}_4\text{S}_4 + 12\text{HCl} + 8\text{S}$ , mit Luft gemischt über glühende Kontaktstoffe geleitet bildet es Stickstoffoxyd (S. 204,2).

Festes Ammoniumnitrat löst bis zur Hälfte seines Gew.  $\text{NH}_3$ -Gas auf u. bildet damit eine Flüss. (Diverssche Flüss.), die langsam das  $\text{NH}_3$  wieder abgibt.

Salze des Ammoniaks.  $\text{NH}_3$  besitzt sowohl als feuchtes Gas als auch in Lös. stark bas. Eigensch. u. gibt mit Säuren durch direkte Addition Salze, welche die größte Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, u. deshalb erst im Anschluß an diese betrachtet werden, z. B.:



In den Salzen des  $\text{NH}_3$  ist also die Gruppe  $\text{NH}_4$  enthalten, welche wie ein einwertiges Metall die H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzt; man nennt daher die frei unbekannt einwertige Gruppe  $\text{NH}_4$  Ammonium, und dementspr. die Salze des Ammoniaks Ammoniumsalze.

*Erkenn.* 1. Freies  $\text{NH}_3$  ist am Geruch zu erkennen, sowie an der Braunfärbung, die feuchtes Kurkumapapier u. an der Blaufärbung, die feuchtes, rotes Lackmuspapier in einer ammoniakhaltigen Atm. erleidet; später nehmen die Papiere, infolge der Verdunstung des  $\text{NH}_3$ , wieder ihre ursprüngliche Farbe an (Unterschied von nichtflüchtigen Basen).

2. Ein mit verd. Salzsäure benetzter Glasstab entwickelt in einer ammoniakhaltigen Atm. Dämpfe (Nebel) von Ammoniumchlorid.

3. In wäss. Lös. erkennt man geringste Mengen von  $\text{NH}_3$  oder dessen Verb. an der braunroten Trübung oder Fällung, die durch Nessler'sches Reagenz (s. dieses) entsteht; s. ferner „Ammoniumsalze“.

#### Hydroxylamin, $\text{NH}_2\text{OH}$ , Oxyammoniak.

*Bild.* Als Zwischenprodukt bei der Reduktion sehr verd. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , s. S. 205) durch nasz. Wasserstoff:  $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ , ferner bei der Zersetzung von Knallquecksilber (s. dieses) durch HCl.

*Darst.* 1. Durch Elektrolyse von in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöster  $\text{HNO}_2$  (s. Bild.).

2. Aus Alkalihydrosulfit mit Kaliumnitrit entstehendes hydroxylamin-disulfonsaures Kalium:  $2\text{KHSO}_3 + \text{KNO}_2 = \text{KOH} + \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH})$ , gibt mit W. Hydroxylamin:  $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH}) + 2\text{HOH} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{KHSO}_4$ .

*Eigensch.* Explodierende, bei  $33^\circ$  schmelz., geruchlose, brennbare, zerfließliche Krist., stark reduzierend u. dabei Stickoxydul gebend:  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; unter Bild. von  $\text{NH}_3$  kann es auch oxydieren; mit nasz. H gibt es  $\text{NH}_3$ . Die H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe können durch anorg. oder org. Radikale ersetzt werden; mit org. Verb., die CO-Gruppen enthalten, bildet es dementspr. charakt. Derivate, die zum Nachweis dieser Gruppen dienen (s. Aldehyde u. Ketone); anorg. Derivate sind z. B. Hydroxylamin-sulfonsäure (S. 178), die H-Atome, auch der HO-Gruppe, sind durch Metalle ersetzbar, z.  $\text{H}_2\text{N}^-\text{ONa}$ .

Stark erhitzt explodiert es, in W. löst es sich mit alkal. Reaktion, anscheinend zu  $\text{HO}^-\text{NH}_2^-\text{OH}$ , denn es bildet mit Säuren durch Addition die Hydroxylaminiumsalze, z. B.  $\text{HO}^-\text{NH}_2^+\text{HCl}$ ; diese sind geruchlose, leichtl., giftige, reduz. Krist., erhitzt unter Abgabe von N zerfallend.

#### Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ , Diamid. *Darst.* 1. Aus Diagoessigsäure (s. diese).

2. Durch Hypochloritlös. auf überschüssige  $\text{NH}_3$ -Lös., wobei zuerst entstehendes Chloramin durch  $\text{NH}_3$  zerlegt wird:  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ .

3. Durch Einw. von  $\text{SO}_2$  auf Kaliumnitrit ( $\text{KNO}_2$ ) entsteht Stickoxyd-



kaliumsulfid, das in wäss. Lös. mit nasz. H (Natriumamalgam) Hydrazin bildet:  $K_2SO_3 \cdot N_2O_2 + 3H_2 = N_2H_4 + K_2SO_4 + H_2O$ .

Die frakt. Dest. der wäss. Lös. gibt Hydrazinhydrat,  $N_2H_4 + H_2O$ , das bei der Dest. mit festem Alkalihydroxyd wasserfreies Hydrazin liefert.

**Eigensch.** Eigenartig riechende, stark reduzierende, ätzende u. giftige Flüss., schon bei gew. Temp. flüchtig, bei  $113^\circ$  sied., bei  $1,5^\circ$  krist.; die H-Atome können durch Metalle, anorg. u. org. Radikale ersetzt werden (s. Hydrazine). Versch. Elemente bilden mit ihm kolloide Lös., in W. löst es sich mit alkalischer Reaktion zu Diammoniumhydroxyd (s. unten).

Hydraziniumsalze oder Diammoniumsalze entstehen durch Addition von Säuren an Hydrazin als geruchlose, leichtl. Krist.; starke Basen scheiden aus ihnen Diammoniumhydroxyd,  $H_2N^+NH_3^+OH^-$ , ab, während Diammoniumdihydroxyd,  $HO^-NH_2^+NH_3^+OH^-$ , nur in wäss. Lös. bekannt ist; die Salze leiten sich meist von ersterer Verb. ab, z. B.  $H_2N^+NH_3^+Cl^-$ , enthalten also das Radikal  $N_2H_5^+$  u. haben die Eigensch. des Hydrazins.

**Stickstoffwasserstoffsäure**,  $N_3H$  oder  $N=N^+NH$ , Azoimid.

**Darst.** 1. Eine eiskalte Lös. von salpetriger Säure,  $HNO_2$ , oder von Äthylnitrit,  $C_2H_5NO_2$ , wird in Hydrazinlös. gegossen:  $HNO_2 + N_2H_4 = N_3H + 2H_2O$ .

2.  $NH_3$ -Gas über erhitztes Natrium geleitet, gibt Natriumamid,  $NH_2^-Na^+$ , welches in Stickoxydulgas erhitzt, das Natriumsalz der  $N_3H$  liefert:  $2NH_2^-Na^+ + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$ ; durch Dest. dieses Salzes mit verd.  $H_2SO_4$  erhält man eine wäss. Lös. von  $N_3H$ .

3. Aus Chlorstickstoff mit Hydrazin:  $N_2H_4 + NCl_3 = N_3H + 3HCl$ .

4. Zuerst aus Benzoylhydrazid,  $H_2N^+NH(C_6H_5CO^-)$ , s. dieses.

Aus den so erhaltenen Lös. läßt sich durch vorsichtige Dest. die Säure abscheiden u. dann durch Behandeln mit Calciumchlorid entwässern.

**Eigensch.** Bei  $37^\circ$  siedende, ätzende, giftige Flüss., unerträglich riechend, mit glühenden Stoffen, häufig auch von selbst, heftig explodierend, bei  $-80^\circ$  krist.; von nasz. H wird sie zu Hydrazin +  $NH_3$  reduziert; ihre wäss. Lös. ist eine starke Säure, die alle Metalle löst, welche HCl löst u. sich gefahrlos aufbewahren läßt; sie dient auch zur einfachen Darst. versch. org. N-Verb.

Stickstoffwasserstoffsäure Salze oder Azide sind denen der HCl sehr ähnlich, abgesehen davon, daß sie explodieren; Bleiazid,  $Pb(N_3)_2$ , dient wie Knallquecksilber als Initialzündler (S. 121).

#### b. Verbindungen mit den Halogenen.

Diese Verb. sind als substituiertes  $N_3H$  (Azide) oder  $NH_2$  (Amide) zu betrachten, z. B. Jodazid,  $N_3J$ , aus Silberazid,  $N_3Ag$ , durch Jod, Chlorazid,  $N_3Cl$ , aus Natriumazid durch Natriumhypochloritlös. entstehend. Außer den Endprodukten der Substitution von  $NH_2$  kennt man Zwischenprodukte, z. B. Chloramin,  $NH_2Cl$ , bei der Einw. von wäss.  $NH_3$ -Lös. auf Natriumhypochloritlös. sich bildend:  $HN_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$ .

**Chlorstickstoff**,  $NCl_3$ , Trichloramin. **Darst.** 1. Leitet man Chlor im Überschusse in wäss. Ammoniaklös., so scheidet sich  $NCl_3$  ab:  $NH_3 + 6Cl = NCl_3 + 3HCl$ .

2. Aus Ammoniumchloridlös. durch Elektrolyse, wobei das an der Anode freiwerdende Chlor auf das noch unzersetzte  $NH_4Cl$  einwirkt:  $NH_4Cl + 6Cl = NCl_3 + 4HCl$ .

**Eigensch.** Dicke, hellgelbe, stechend riechende Flüss., vom spez. Gew. 1,7, die beim Erschüttern, Erwärmen oder bei der Berührung mit vielen, namentlich org. Stoffen, häufig auch von selbst, unter äußerst heftiger Explosion in ihre Bestandteile zerfällt. In W. ist  $NCl_3$  ziemlich lösl., die Lös. zersetzt sich beim Stehen ruhig unter N-Entwicklung; die Lös. in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. ist gefahrlos zu handhaben.

**Jodstickstoff**,  $NJ_3$ , sowie die Zwischenprodukte  $NHJ_2$ ,  $NH_2J$ ,  $N_2H_2J_2$  ( $= NH_2 + NJ_2$ ), entstehen bei Einw. der entspr. Mengen J auf die wäss. Lös. von  $NH_3$  als schwarze Pulver, trocken heftig explodierend.



## c. Gemenge mit Sauerstoff.

**Atmosphärische Luft** besteht bis zu 8000 Meter Höhe überall aus 78,1 Vol.-Proz. N, 21 Vol.-Proz. O u. 0,9 Vol.-Proz. Argon, bzw. aus 75,5 Gew.-Proz. N, 23,2 Gew.-Proz. O u. 1,3 Gew.-Proz. Argon.

Ferner enthält sie stets Spuren der Elemente Helium, Krypton, Neon, Xenon, sowie als Beimengungen etwas Wasserdampf (s. S. 165), Kohlendioxyd, Spuren von Wasserstoff, salpetrig- u. salpetersaurem Ammonium,  $H_2O_2$ , als Staub feinverteilte org. u. anorg. Stoffe u. Pilze, u. wo Steinkohlen gebrannt werden, Schweflige- u. Schwefelsäure.

Bei 20 Kilom. Höhe beträgt der O-Gehalt nur noch 15 Proz., bei 100 Kilom. ist nur noch H vorhanden (S. 156).

*Eigensch.* Geruch- u. farbloses Gas, fast unl. in W., namentlich trocken, ein schlechter Leiter der Wärme u. Elekt.; ein Liter wasserfreie Luft wiegt 1,29 g, ist also  $1000/1,29 = 775,1$  mal leichter als W.

Ihre Dichte auf  $O_2 = 32$  bezogen ist 29,0, welcher Zahl ihr Molekulargew. entspräche, wenn sie eine chem. Verb. wäre; zur Berechnung des spez. Gew. gasförmiger Stoffe in Bezug auf Luft als Einheit braucht man nur das Molekulargew. der betr. Gase durch 29,0 zu dividieren (s. S. 26).

Luft ist bei  $-193^\circ$  zu einer bläulichen Flüss. vom spez. Gew. 0,995 verdichtbar (S. 65), welche so langsam verdunstet, daß sie dabei sich nicht auf ihren Erstarrungspunkt abkühlt (S. 65); dies wird erst durch Verdunsten im Vakuum oder durch Abkühlen mit flüss. H erreicht, wobei sie bei  $-250^\circ$  zu einem farblosen Kristallbrei erstarrt.

Die Verflüssigung der Luft ist durch die Anw. des Gegenstromapparates (S. 65) sehr erleichtert, daher findet flüss. Luft Anw. zur Erzeugung niederer Temp., zur Darst. von O u. N, sowie als Sprengmittel (S. 207).

Da flüss. Luft sehr langsam verdunstet, wobei sie zuerst ihren N abgibt, so kann sie in offenen, gut isolierenden (sog. Weinholdschen oder Dewar-schen) Gefäßen verschickt werden; in verschlossenen Gefäßen kann sie nicht versandt werden, da sie schon über  $-144^\circ$  durch keinen Druck mehr verdichtbar ist, also geschlossene Gefäße zertrümmert.

Bei der Temp. der flüss. Luft werden fast alle flüss. u. gasförmigen Stoffe fest u. chem. Umsetzungen treten meistens nicht mehr ein.

Das Verhältnis, in welchem Stickstoff, Sauerstoff u. Argon die Luft bilden, ist im Freien überall nahezu das gleiche, so daß man annehmen könnte, Luft sei eine chem. Verb. dieser Elemente; trotzdem ist Luft als ein Gemenge der betr. Gase zu betrachten, dessen gleichmäßige Zusammensetzung eine Folge der Diffusion der Gase ist (S. 69).

Durch Atmung, Verbrennung, Fäulnis, Verwesung wird der Luft zwar viel O entzogen u. als Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) wieder zugeführt, aber die grünen Pflanzenteile nehmen das  $CO_2$  auf u. zersetzen es im Sonnenlichte unter O-Abscheidung, indem sie den Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden (S. 160).

Daß Luft ein Gemenge ist beweist folgendes Verhalten:

1. Mischt man O, N u. Argon im Verhältnis wie sie Luft bilden, u. läßt elekt. Funken durchschlagen, so findet keine Wärmetönung (S. 117) statt u. das Gemenge zeigt alle Eigensch. wie vorher.

2. Die Gewichtsmengen von O, N u. Argon stehen zueinander weder im einfachen noch im multiplen Verhältnis ihrer Atomgew.



3. Schüttelt man Luft mit W., so löst sich darin mehr O wie N; treibt man die Luft durch Kochen wieder aus, so enthält sie jetzt 35 Volumproz. O (wichtig für Wassertiere); eine chem. Verb. müßte in W. gelöst, ihre Elemente in demselben Verhältnis enthalten wie ungelöst.

4. Flüssige Luft gibt beim Stehen zuerst das Argon u. den N ab, so daß sie nach einigen Tagen einen O-Gehalt bis 95 Proz. besitzt.

1. Quant. Best. des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft.

a. Ein best. Volum Luft wird in einer an einem Ende geschlossenen, mit Teilung in  $\frac{1}{10}$  ccm versehenen Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrt u. dann genügend H zugeführt; läßt man nun zwischen in die Röhre führenden Platinspitzen einen elekt. Funken überspringen, so entsteht unter Explosion W., u. aus dem verminderten Volum der Gasmischung läßt sich der vorhanden gewesene O berechnen.

Z. B. 100 Volume Luft + 50 Volume H hinterlassen nach der Explosion 87 Volume Gas; es wurden demnach 63 Volume zu W. verdichtet, u. der dritte Teil hiervon = 21 Volume ist der in 100 Volumen Luft enthaltene O.

b. Man leitet ein gemessenes Volum Luft über gewogenes, glühendes Kupfer u. ermittelt dessen Gewichtszunahme, welche dem vorhanden gewesenen O entspricht (CuO-Bild.) u. Umrechnung in Volumproz. gestattet.

2. Quant. Best. des Wasserdampfes der Luft.

a. Physikalisch mit dem Hygrometer oder Psychrometer.

b. Chemisch, neben Kohlendioxyd, indem man aus einem Gefäße ein best. Volum W. auslaufen u. dafür Luft nachströmen läßt, welche vorher durch mit Calciumchlorid u. dann durch mit Kaliumhydroxyd gefüllte Röhren geleitet wurde. Die Gewichtszunahme der Calciumchloridröhren ergibt den Gehalt des durchgeleiteten Luftvolums an W., die der Kaliumhydroxydröhren an Kohlendioxyd (s. Elementaranalyse).

Die Wasserdampfmenge (Feuchtigkeit) der Luft ist von der Lufttemp. abhängig; 1000 Liter enthalten bei 15° 12,7 g. W., meist beträgt der Wasserdampf nur 50 bis 70 Proz. der zur Sättigung der Luft erforderlichen; ist die Menge größer, so erscheint die Luft schwül u. feucht, wenn kleiner, trocken.

3. Quant. Best. des Kohlendioxyds der Luft siehe oben 2 b.

Luft enthält im Freien durchschnittlich 0,04 Volumproz. Kohlendioxyd, kann aber in Innenräumen, bei Anwesenheit vieler Menschen oder beim Brennen vieler Gasflammen, auf einige Proz. steigen; derselbe soll erfahrungsgemäß dort nicht über 0,1 Volumproz. betragen; man kann daher durch Best. des Kohlendioxydgehalts einer Luft auf deren Güte schließen.

#### d. Verbindungen mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul, $N_2O$ .	Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$ .
Stickstoffoxyd, NO.	Nitrohydroxylaminsäure $H_2N_2O_3$ .
Stickstofftrioxyd, $N_2O_3$ .	Salpetrige Säure, $HNO_3$ .
Stickstoffdioxyd, $NO_2$ .	
Stickstoffpentoxyd, $N_2O_5$ .	Salpetersäure, $HNO_3$ .
	Übersalpetersäure, $HNO_4$ .

Diese Verb. haben meist analoge Zusammensetzung wie die O-Verb. des Chlors u. auch die Oxyde zerfallen beim Erhitzen unter O-Abgabe, jedoch nur  $N_2O_5$  unter Explosion (S. 184).

Stickstoffoxydul  $N_2O$  bewirkt eingeatmet angenehme Betäubung u. heißt daher auch Lust- oder Lachgas; Stickstoffoxyd, NO, u. Stickstoffdioxyd,  $NO_2$ , verhalten sich wie freie Radikale eines dreiwert., bzw. fünfwert. N-Atoms, Salpetrige Säure,  $HNO_3$ , u. Übersalpetersäure,  $HNO_4$ , sind nur in wäss. Lös. bekannt, Nitrohydroxylaminsäure,  $H_2N_2O_3$ , nur in ihren Salzen.

Die Oxyde entstehen, wenn auf die meisten Metalle oder Metalloide Salpetersäure,  $HNO_3$ , einwirkt, wobei mit zunehmender Konz. derselben



gasförmiges  $N_2O$ ,  $NO$  oder  $NO_2$  entsteht; meist erfolgt bei dieser Oxydation durch  $HNO_3$  die Bild. von farblosem Stickstoffoxyd  $NO$ , z. B.  $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$ , welches mit  $O$ , also auch an der Luft, in rotes Stickstoffdioxyd  $NO_2$  übergeht.

Letzteres bildet bei niedriger Temp. gelbes flüss., bzw. festes Stickstofftetroxyd  $N_2O_4$ , das mit Basen in Salze der salpetrigen Säure  $HNO_2$  nebst der Salpetersäure  $HNO_3$  übergeht  $N_2O_4 + 2KOH = H_2O + KNO_2 + KNO_3$ , u. daher das gemischte Anhydrid beider Säuren ist:  $2N_2O_4 = N_2O_3 + N_2O_5$ .

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite u. salpetersaure Salze oder Nitrate entstehen durch Verwesung org. Pflanzen- u. Tierstoffe aus dem dabei zuerst gebildeten Ammoniak u. finden sich daher oft im Erdreich u. Grundwasser; sie sind, nebst ihren Säuren, starke Oxydationsmittel, Salpetrigsäure u. Nitrite andererseits durch ihr Bestreben in Salpetersäure, bzw. Nitrate zu bilden, auch Reduktionsmittel.

**Stickstoffoxydul**, Stickoxydul,  $N_2O$  oder  $N=N=O$ , Lustgas, Lachgas.

*Bild.* Neben  $NO$  bei Einw. von Salpetersäure mit etwa 18proz.  $HNO_3$  auf viele Metalle (S. 206), namentlich auf Zinn oder Zink, ferner durch gelinde Oxydation von Hydroxylamin,  $NH_2OH$ , oder Azoimid,  $N_2H$ .

*Darst.* Durch Erhitzen von Ammoniumnitrat:  $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$ , oder einer wäss. Lös. des isomeren Hydroxylaminnitrits  $(HO)NH_2(HNO_2)$ .

*Eigensch.* Geruchloses, neutrales Gas, 1,51mal schwerer wie Luft, süßlich schmeckend, bei  $-88^\circ$  flüssig, bei  $-103^\circ$  krist., lösl. in 1 Vol. W. von 15°. Erhitzt zerfällt es leicht in  $N_2 + O$ , weshalb viele entzündete Stoffe u. glimmende Kohle darin so intensiv wie in  $O$  verbrennen u. es mit dem gleichen Vol.  $H$  gemischt beim Anzünden explodiert.

Es unterscheidet sich aber vom  $O$  dadurch, daß schwachbrennender Schwefel darin erlischt, da er nicht die zur Zerlegung des Gases nötige Wärme hat, u. daß es mit farblosem Stickoxydgas kein rotes Stickstoffdioxydgas gibt.

Erhitzt man Natrium in einem best. Volum  $N_2O$ , so verbrennt es zu Natriumoxyd, u. es bleibt ein dem angewandten Volum gleiches Volum  $N$  zurück. Da nun 2 Volume  $N_2O$  44 Gewichtst. wiegen, wenn 2 Volume  $N$  28 Gewichtst. wiegen, so muß der gebundene  $O$  16 Gewichtst. = 1 Volum betragen, u. es ergibt sich daraus die Zusammensetzung  $N_2O$  (s. Stickoxyd).

**Untersalpetrigsäure**,  $H_2N_2O_2$  oder  $HO^{\cdot}N^{\cdot}N^{\cdot}OH$ , Nitrosylsäure, entsteht nicht aus  $N_2O + H_2O$ , zerfällt aber bald in diese (s. unten).

In Lös. erhält man sie aus salpetriger Säure mit Hydroxylamin:  $HNO_2 + NH_2OH = H_2N_2O_2 + H_2O$ , wasserfrei aus Silberhyponitrit,  $Ag_2(NO)_2$ , mit einer Lös. von  $HCl$  in Ä.:  $Ag_2(NO)_2 + 2HCl = 2AgCl + 2HNO$ , worauf es nach dem Verdampfen des Ä. in leicht explodierenden Krist. erhalten wird.

Untersalpetrige Salze oder Hyponitrite entstehen durch  $H$  auf wäss. Lös. der Nitrate oder Nitrite u. Abdampfen der Lös., aus den Lös. der Alkalihyponitrite fällt Silbernitrat hellgelbes Silberhyponitrit (s. oben); mit  $H_2SO_4$  zerfällt die freiwerdende untersalpetrige Säure sofort in  $H_2O + N_2O$ .

**Stickstoffoxyd**, Stickoxyd,  $NO$ . Bild. 1. Durch Einw. von Salpetersäure mit etwa 30 Proz.  $HNO_3$  auf die meisten Metalle (s. Salpetersäure) u. auch auf viele Metalloide (s. Arsen- u. Phosphorsäure).

2. Bei allen Oxydationen mit  $HNO_3$ , meist neben  $NO_2$  (S. 206).

3. Aus seinen Elementen durch Einw. des elekt. Funkens; ist  $W$ . zugegen, so entsteht zugleich etwas Ammoniumnitrit,  $NH_4NO_2$ , bei überschüssigem  $O$  entsteht aus  $NO$  sofort  $NO_2$ , u. wenn  $W$ . zugegen ist, auch etwas Ammoniumnitrat, z. B.  $2N + 2H_2O + O = NH_4NO_3$ .

*Darst.* 1. Im großen aus Luft zur Darst. von Salpetersäure (s. S. 203, 3).

2. Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Kupfer (s. oben).

3. Durch Reduktion der Salpetersäure beim Erhitzen derselben mit Ferrochlorid u. Salzsäure:  $3FeCl_2 + 3HCl + HNO_3 = 3FeCl_3 + 2H_2O + NO$ .



4. Rein durch Leiten der nach 2. u. 3. erhaltenen Gase in eine wäss. Lös. von Ferrosalz, mit dem sich NO verbindet (z. B. zu  $\text{FeCl}_2 + \text{NO}$ ), während mit entstandene andere Oxyde des Stickstoffs ungelöst entweichen; erhitzt man die erhaltene Lös., so entweicht NO (s. Erk. der Salpetersäure S. 205).

**Eigensch.** Neutrales Gas, 1,04mal schwerer als Luft, bei  $-154^\circ$  flüssig, bei  $-167^\circ$  krist.; 1 Vol. ist in 20 Vol. W. von  $15^\circ$  löslich. Erhitzt zerfällt es von  $700^\circ$  an in  $\text{N} + \text{O}$ , weshalb viele entzündete Stoffe darin so intensiv wie in O verbrennen; da es zur Zerlegung höhere Temp. erfordert, wie  $\text{N}_2\text{O}$ , so erlischt darin glimmende Kohle oder brennender Schwefel. Mit H gemischt verbrennt es ohne Explosion:  $\text{NO} + 2\text{H} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$ .

Von allen anderen Gasen unterscheidet es sich dadurch, daß es bei O-Zutritt durch Bild. von  $\text{NO}_2$  braunlich gelb wird (s.  $\text{N}_2\text{O}$ ).

Mit Schwefelkohlenstoff gemischt u. entzündet verbrennt es mit intensiv blauer, an chem. wirksamen Strahlen reicher Flamme.

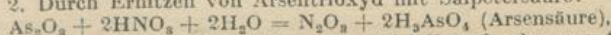
Beim Erhitzen von Natrium in einem best. Volum NO bleibt die Hälfte des Volums als N übrig, woraus sich die Zusammensetzung ergibt (s. NO).

Mit Chlor bildet es braunes, flüss. Nitrosylchlorid,  $\text{NO}\cdot\text{Cl}$  (s. unten).

**Nitrohydroxylaminsäure**,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ , (früher betrachtet als  $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ , daher der falsche Name), entsteht nicht aus  $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ , zerfällt aber durch Säuren aus ihren Salzen frei gemacht, sofort in diese; ihre Salze entstehen aus Äthylnitrat mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Basen:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Wie NO ein zweiwert. N-Atom.

**Stickstofftrioxyd**, Salpetersäureanhydrid,  $\text{N}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ .  
**Darst.** 1. Aus festen Nitriten mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch Zerfall der entstehenden salpetrigen Säure, z. B.  $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$ ;  $2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$ .

2. Durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure:



3. Aus gleichen Vol. Stickoxyd + Stickdioxyd oder aus 4 Vol. Stickoxyd + 1 Vol. O-Gas:  $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$ .  $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_5$ .

**Eigensch.** Rotbraunes, stark oxydierendes Gas, bei  $3^\circ$  zu einer grünen Flüss. verdichtbar, welche bei  $-105^\circ$  zu blauen Krist. erstarrt. Tetramethylbasenpapier (s. S. 163) färbt es gelb. Schon mit Spuren von W. zerfällt es, so daß das nach 1. u. 2. erhaltene, feuchte Gas ein Gemenge von NO u.  $\text{NO}_2$  ist, das erst bei der Verflüssigung sich zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  verbindet.

Schwefelsäure absorbiert  $\text{N}_2\text{O}_5$  (bzw.  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) unter Bild. von Nitrosylschwefelsäure:  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$  (Bleikammerkrist. S. 149).

**Salpetrige Säure**,  $\text{HNO}_2$  oder  $\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . **Vork.** In manchen Pflanzensäften, im Speichel u. Nasenschleim finden sich Spuren von Alkalinitriten.

**Bild.** 1. Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_2$ , entsteht in kleiner Menge beim Verdunsten von W. u. bei der Einw. des elekt. Funkens auf feuchte Luft (s. Salpetersäure), bei allen Verbrennungsprozessen (z. B. von H oder Magnesium) u. langsamen Oxydationen (z. B. von Phosphor) in feuchter Luft:  $2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\cdot\text{NO}_2$ , sowie bei der Elektrolyse von lufthaltigem W.

2. Als Zwischenprodukt bei Bild., bzw. Reduktion, der Nitrate durch Bakterien (S. 203), daher gebunden oft im Brunnenw. u. Erdreich.

3. Durch gelinde Oxydation von  $\text{NH}_3$ , durch Einw. von nasz. H auf verd. Salpetersäure (s. S. 176), neben dieser aus  $2\text{NO}_2$  durch W. (S. 173).

**Darst.** 1. Flüss.  $\text{N}_2\text{O}_5$  gibt mit wenig eiskaltem W. eine blaue saure Lös., die jedenfalls aus konz.  $\text{HNO}_2$  besteht, da sie bei gew. Temp. oder durch viel W. folgendermaßen zerfällt:  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

2. Verd. Lös. der Nitrite mit verd. Säuren versetzt enthalten  $\text{HNO}_2$ , die beim Erwärmen der Lös. zerfällt:  $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HOH} + \text{NO} + \text{NO}_2$ .

**Eigensch.** Lös. der salpetrigen Säure, bzw. deren Zersetzungsprodukte, wirken oxydierend, bleichen daher Pflanzenfarbstoffe u. machen aus Jodsalzen J frei:  $2\text{KJ} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{KOH} + 2\text{J} + 2\text{NO}$ ; andererseits wirken sie reduzierend, wobei Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , bzw.  $\text{NO}_2$ , entsteht; z. B. entfärben angesäuerte Lös. der Nitrite rote Kaliumpermanganatlös.:  $5\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Anw. in der Maßanalyse S. 124).



Wie in anderen Säuren ist in  $\text{ON}^{\cdot}\text{OH}$  die HO-Gruppe durch versch. Atome oder Atomgruppen ersetzbar; solche Derivate sind z. B.  $\text{ON}^{\cdot}\text{Cl}$  Nitroschlorid oder Nitrosylchlorid,  $\text{ON}^{\cdot}\text{SO}_2^{\cdot}\text{OH}$  Nitrososulfonsäure,  $\text{ON}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}\text{SO}_2^{\cdot}\text{OH}$  Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ON}^{\cdot}\text{HN}^{\cdot}\text{NH}_2$  Nitrosohydrazin (S. 177).

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite sind beständiger; sie entstehen beim Sättigen der wäss. Lös. von  $\text{HNO}_2$  mit Basen u. Abdampfen zur Krist.; z. B.  $\text{HNO}_2 + \text{KOH} = \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ ; Alkalinitrite entstehen beim vorsicht. Erhitzen ihrer festen Nitrate, z. B.  $\text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{O}$ .

Im großen werden sie neben Nitraten (bei deren Darst. aus Luft, S. 174) aus  $\text{NO}_2$  mit Basen dargestellt, z. B.  $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ .

Nitrite lassen sich von zwei tautomeren salpetrigen Säuren, nämlich von  $\text{O}^{\cdot}\text{N}^{\cdot}\text{OH}$  u.  $\text{O}^{\cdot}\text{N}(\text{H})^{\cdot}\text{O}$  ableiten, von letzterer auch die durch Einw. von Salpetersäure auf viele org. Verb. entstehenden Nitroverb. (s. S. 205).

Nitrite sind von großer Bedeutung zur Darst. wertvoller org. Azofarbstoffe aus karbozykl. Ammoniakderivaten (s. unten).

**Erkenn.** 1. Mit Säuren entwickeln feste Nitrite braune Gase ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ), da die freigemachte  $\text{HNO}_2$  sofort zerfällt (s. Darst. 2).

2. Nitritlös. werden nach dem Ansäuern durch Jodkaliumstärkekleister geläut (Nachweis neben Nitraten).

4. Ferrosulfatlös. mit neutralen Nitritlös. gemischt wird tiefbraun, Nitrate geben diese Reaktion nur in saurer Lös. (S. 205<sub>2</sub>).

5. Der Nachweis von Spuren (z. B. in Trinkw. s. S. 139) neben Nitraten erfolgt mit zykl. Aminen, welche mit  $\text{HNO}_2$  Diazoverb. geben, die sich mit zykl. Aminen oder Phenolen zu Azofarbstoffen umsetzen; z. B. färbt Metaphenylendiamin angesäuerte Nitritlös. gelb bis braun, Erdmanns Reagens (Aminobenzoesäure + Aminonaphthol) leuchtend rot, Lunges Reagens aus Sulfanilsäure +  $\alpha$ -Naphthylamin tiefblaurot.

**Stickstoffdioxyd**,  $\text{NO}_2$ , Stickstoffperoxyd. **Bild.** Neben  $\text{NO}$  bei Einw. von Salpetersäure mit über 40 Proz.  $\text{HNO}_3$  auf viele Metalle u. Nichtmetalle (s. S. 206) sowie bei den meisten Oxydationen mit  $\text{HNO}_3$ ; u. bei der Verbrennung von  $\text{NH}_3$  in  $\text{O}$  (S. 195).

**Darst.** 1. Man erhitzt Bleinitrat:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ .

2. Man mischt 2 Vol. Stickoxyd u. 1 Vol.  $\text{O}$  u. leitet die Gase durch eine abgekühlte Röhre, in der sich  $\text{NO}_2$  als  $\text{N}_2\text{O}_4$  (s. unten) verflüssigt.

3. Im großen (zur Darst. von Salpetersäure) durch Oxydation des aus Luft durch den elekt. Flammenbogen erhaltenen  $\text{NO}$  (s. S. 203<sub>2</sub>).

**Eigensch.** Rotes, giftiges, stark oxydierendes Gas, daher aus Jodiden Jod frei machend u. die Verbrennung vieler Stoffe unterhaltend, 1,5mal schwerer als Luft, in W. mit saurer Reaktion lösl. (s. unten), daher früher Untersalpetersäure genannt. In  $\text{HNO}_3$  gelöst bildet es die rauchende Salpetersäure (S. 203).

Von  $150^\circ$  an zerfällt es zunehmend  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$ ; mit abnehmender Temp. wird es immer heller, wobei das Volumgew. stetig zunimmt, indem immer mehr  $\text{NO}_2$ -Mol. in  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Mol. übergehen, u. verdichtet sich zuletzt zu

Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{O}_2\text{N}^{\cdot}\text{NO}_2$ , welches bei  $0^\circ$  eine hellgelbe Flüss., bei  $-20^\circ$  farblose Krist., welche bei  $-12^\circ$  schmelzen; über  $0^\circ$  wird die Flüss., infolge zunehmenden Zerfalls im  $\text{NO}_2$ , immer gelber, bei  $26^\circ$  siedet sie u. bei  $140^\circ$  besteht sie nur noch aus  $\text{NO}_2$  (s. S. 44). Flüss.  $\text{N}_2\text{O}_4$  oxydiert Metalle unter Bild. von Nitraten, z. B.  $\text{Hg} + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{HgNO}_3 + \text{NO}$ , oder gibt mit denselben unbeständige Nitrometalle, z. B.  $\text{Cu}_2^{\cdot}\text{NO}_2$ .

$\text{N}_2\text{O}_4$  ist als das gemischte Anhydrid der Salpetersäure u. salpetrigen Säure ( $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{N}_2\text{O}_4$ ) zu betrachten, denn mit eiskaltem W. bildet es Salpetersäure u. Konz., blaue salpetrige Säure:  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ; mit W. von gew. Temp. zerfällt es in  $2\text{NO}_2$ , welches dann mit W. Salpetersäure u. salpetrige Säure bildet.  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ , während warmes W. die entstandene  $\text{HNO}_2$  sofort spaltet:  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ; mit Basen bildet es dementspr. Nitrate u. Nitrite, z. B.  $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ .

**Stickstoffpentoxyd**  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Salpetersäureanhydrid, erhält man durch



Leiten von Chlorgas über Silbernitrat bei 60°:  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{Cl} = 2\text{AgCl} + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}$ , oder durch Erhitzen von Phosphorpentoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit Salpetersäure:  $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$  (Metaphosphorsäure), wobei  $\text{N}_2\text{O}_5$  überdestilliert u. sich beim Abkühlen in Krist. abscheidet; dieselben schmelzen bei 30°, zersetzen sich bei etwas höherer Temp. langsam, bei starkem Erhitzen, sowie beim Aufbewahren, unter Explosion zu  $2\text{NO}_2 + \text{O}$ .

**Salpetersäure**,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{O}_2\text{N}^\cdot\text{OH}$ . *Vork. u. Bild.* 1. In ihren Salzen als Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$  (Salpeter), als Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Mauersalpeter), als Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter) in großen Lagern (Entstehung s. unten); manche Pflanzen u. Mineralw. enthalten Nitrate.

2. In geringer Menge neben etwas Ammoniumnitrat u. Ammoniumnitrit beim Durchschlagen elekt. Funken durch feuchte Luft (Vork. im Gewitterregenw.) u. bei Verbrennungsprozessen in der Luft.

3. Als ein Endprodukt d. Fäulnis tierischer Stoffe neben Nitraten.

Salpetersäure, bzw. Nitrate (s. diese), entstehen indem das bei allen Fäulnisprozessen durch best. luftscheue Spaltpilze gebildete Ammoniak durch andere, sog. nitrifizierende Spaltpilze (Nitromonaden) bei Luftzutritt oxydiert wird; von diesen oxydiert eine Art das Ammoniak zuerst zu Salpetersäure ( $\text{HNO}_2$ ), worauf eine andere Art, welche  $\text{NH}_3$  nicht angreift, die Salpetersäure zu Salpetersäure oxydiert. Es müssen aber zur Bild. von Nitraten stets größere Mengen von säure bindenden Verb. vorhanden sein, da sonst die Nitromonaden absterben; solche Verb. sind die Gesteine, welche dabei zersetzt werden, so daß Salpetersäure, neben Kohlensäure u. Humussäuren, die Verwitterung des Erdreichs u. der Gebirge einleitet u. unterstützt (Verwittern von Salzen s. S. 37).

4. Durch Lösen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in W. sowie durch Oxydation von  $\text{HNO}_2$ .

*Darst.* 1. Durch Dest. der Alkalinitrate, meist des Chilesalpeters ( $\text{NaNO}_3$ ) mit so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß Natriumhydrogensulfat entsteht, erhält man je nach der Konz. der verwendeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die versch. starken rohen Salpetersäuren:  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$  (S. 204).

Verwendet man bei der Darst. nur so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsteht, so zerfällt infolge der Temperatursteigerung, ein Teil der Salpetersäure:  $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ ; das entstehende  $\text{NO}_2$  bleibt zum größten Teil in der noch unzersetzten konz. Salpetersäure gelöst u. man erhält so die rote rauchende Salpetersäure (S. 204).

2. Aus Luft zur Gewinnung salpetersaurer Salze, als Düngemittel statt des Chilesalpeters, indem man Luft durch einen elekt. Flammenbogen von etwa 3000° bläst, wobei NO entsteht, das sich beim Abkühlen mit den noch vorhandenen Luftsauerstoff zu  $\text{NO}_2$  verbindet, worauf man dieses mit W. in verd.  $\text{HNO}_3$  u. NO zerlegt u. erstere auf Calciumnitrat (Norgesalpeter, Kalksalpeter) verarbeitet, oder durch Einleiten des  $\text{NO}_2$  in Alkalilauge Alkalinitrate nebst Alkalinitriten gewinnt (s.  $\text{NO}_2$ ), die man durch Umkristallisieren trennt.

Mit zunehmender Temp. nimmt die Bildung von NO aus dem  $\text{N} + \text{O}$  der Luft zu, aber anderseits auch der Zerfall von NO in  $\text{N} + \text{O}$ ; wird das gebildete NO rasch der hohen Temp. entzogen (S. 108), so tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Luft etwa 2,5 Proz. NO enthält.

Dadurch daß der elekt. Flammenbogen durch einen Magneten zu einer Scheibe von etwa 2 Meter ausgezogen wird (Birkeland-Eydescher Prozeß) oder daß er durch Einblasen der Luft auf eine Länge von mehreren Metern ausgezogen wird (Schönherrscher Prozeß) wird der durchgeleitete Luftstrom rasch der hohen Temp. entzogen u. an den Wänden der Apparate aus Granit stark abgekühlt u. geht das gebildete NO mit dem Luftsauerstoff in  $\text{NO}_2$  über.



Beim Leiten der Gase durch W. zerfällt deren  $\text{NO}_2$  in  $\text{HNO}_3 + \text{NO}$  (S. 202), worauf letzteres wieder nebst Luft zur Darst. von  $\text{NO}_2$  dient; ist der  $\text{HNO}_3$  der L6s. auf 50 Proz. gestiegen, so wird sie mit Kalkstein neutralisiert u. dann abgedampft, bzw. auf Alkalinirate u. -nitrite verarbeitet.

3. Synth. erhaltenes Ammoniak wird mit der entspr. Menge Luft rasch über rotglühendes Ferrioxyd (oder Platin) geleitet:  $2\text{NH}_3 + 5\text{O} = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ , u. das entstandene  $\text{NO}$  nach Darst. 2 auf  $\text{HNO}_3$  verarbeitet; während die Darst. aus Luft eine so verd.  $\text{HNO}_3$  liefert, daß nur deren Verarbeitung auf Nitrate lohnend ist, gestattet diese Methode die Darst. konz.  $\text{HNO}_3$  u. findet vorwiegend Anw.

Die nach 1 u. 3 erhaltenen wäss. Lös. der Salpetersäure werden durch Dest. konzentriert, wobei man eine 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Säure gewinnt (s. unten), oder man destilliert mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei man eine 94–99 Proz.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Säure erhält.

Wasserfreie Salpetersäure erhält man durch starkes Abkühlen der etwa 98 Proz.  $\text{HNO}_3$  in Krist., welche bei  $-41^\circ$  schmelzen zu einer farblosen Flüss. vom spezif. Gew. 1,56; schon bei  $0^\circ$  wird sie gelblich durch teilweisen Zerfall ( $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ); bei  $86^\circ$  beginnt sie zu sieden u. gibt so lange Dämpfe von  $\text{HNO}_3$  ab, bis eine Säure mit 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  entstanden ist, welche bei  $121^\circ$  unverändert destilliert; erhitzt man eine wasserreichere  $\text{HNO}_3$ , so entweicht W. bis der Siedepunkt von  $121^\circ$  erreicht ist, worauf wieder Säure mit 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  destilliert (S. 72).

Rohe Salpetersäure des Handels \*Acidum nitricum crudum, spez. Gew. 1,38 bis 1,40, enthält 61 bis 65 Proz.  $\text{HNO}_3$ .

Reine, konz. Salpetersäure des Handels, spez. Gew. 1,41, enthält 68 Proz.  $\text{HNO}_3$ , u. wird durch Dest. roher  $\text{HNO}_3$  erhalten.

Salpetersäure der Apotheken, \*Acidum nitricum, spez. Gew. 1,153, enthält 25 Proz.  $\text{HNO}_3$ , wird durch Verdünnen reiner  $\text{HNO}_3$  erhalten.

Farblose rauchende Salpetersäure, spez. Gew. 1,50 bis 1,52, (Darst. s. oben) enthält über 94 Proz.  $\text{HNO}_3$  u. wird auch durch Einleiten von  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen in verd. Salpetersäure erhalten; sie raucht, weil die entweichenden  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe mit den Wasserdämpfen der Luft Nebel bilden.

Rote rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans, spezif. Gew. 1,50 bis 1,52, enthält bis 85 Proz.  $\text{HNO}_3$  u. 8 bis 12 Proz. gelöstes  $\text{NO}_2$ ; mit W. gemischt wird sie blau, dann grün, dann farblos, weil aus dem gelösten  $\text{NO}_2$  zuerst  $\text{HNO}_2$  u. dann  $\text{HNO}_3$  entsteht (S. 201).

*Eigensch.* Wasserfreie Salpetersäure ist eine neutrale, stark ätzende, rauchende Flüss.; rein sowie wasserhaltig ist sie zum größten Teil in ihre Ionen gespalten u. so eine der stärksten Säuren; sie enthält 76,1 Proz. O, der zum Teil, unter Bild. von  $\text{NO}$  oder  $\text{NO}_2$ , leicht abgegeben wird, weshalb sie eines der stärksten Oxydationsmittel ist.

Ihr Dampf durch glühende Röhren geleitet zerfällt:  $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ ; diese Zersetzung erleidet auch sie, u. teilweise ihre konz. wäss. Lös., beim Erhitzen oder am Lichte, weshalb sie allmählich gelb wird.

Alle Metalloide, außer Fluor, Chlor, Stickstoff u. denen der Argongruppe, werden von  $\text{HNO}_3$  oxydiert, unter Bild. von  $\text{NO}$ , bzw.  $\text{NO}_2$ , z. B. S zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J zu  $\text{HJO}_3$ , P zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (S. 175, 189, 213, 1).

Alle Metalle, außer Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, löst wasserhaltige  $\text{HNO}_3$  zu Nitraten, Antimon u. Zinn verwandelt sie in unl. Oxyde; hierbei wird kein H frei, sondern derselbe reduziert die überschüssige  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , u. zwar entstehen um so höhere Oxyde, je konz. die Säure ist (Auftreten roter Dämpfe bei der Oxydation, bzw.



Auflösung vieler Stoffe durch  $\text{HNO}_3$ ); sehr verdünnt wird sie bis zu Hydroxylamin,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , oder  $\text{NH}_3$  reduziert.

Z. B. entsteht aus Zink mit Salpetersäure von 3 Proz.  $\text{NH}_2\text{OH}$ :  $3\text{Zn} + 7\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HN}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; mit Salpetersäure von 6 Proz.  $\text{NH}_3$ :  $4\text{Zn} + 9\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ; mit Salpetersäure von 18 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ ; mit Salpetersäure von 30 Proz. entsteht  $\text{NO}$ :  $3\text{Zn} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ; mit noch stärkerer Salpetersäure entsteht namentlich  $\text{NO}_2$ .

In  $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$  kann die HO-Gruppe, wie in anderen Säuren, durch versch. Atome u. Atomgruppen ersetzt werden; solche Derivate sind z. B. Nitramid  $\text{H}_2\text{H}\cdot\text{NO}_2$ , Nitrosulfonsäure  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NO}_2$ , Nitrylchlorid  $\text{Cl}\cdot\text{NO}_2$ .

Da sie zum Trennen des Golds von anderen Metallen dient, heißt sie auch Scheidewasser.

Von Stickoxyden freie u. auch sehr konz.  $\text{HNO}_3$  löst Metalle nicht (s. Passivität S. 131), weshalb ihre Mischung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Nitrier- oder Mischsäure in eisernen Gefäßen zur techn. Anw. verfrachtet wird.

Organ. Verb. werden von  $\text{HNO}_3$  oxydiert, z. B. Farbstoffe entfärbt, was in der Hitze bis zur Zerstörung der Stoffe, d. h. bis zur Überführung des Kohlenstoffs in Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) u. des Wasserstoffs in W. ( $\text{H}_2\text{O}$ ) führen kann, oder nitriert, indem H-Atome durch Nitrogruppen ( $\text{NO}_2$ ) ersetzt werden, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{HOH}$  mit aliph. Alkoholen entstehen Nitratester, wobei der H der  $\text{HNO}_3$  durch org. Radikale ersetzt wird, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2 + \text{HOH}$ .

Die Einw. rauchender  $\text{HNO}_3$  kann bei brennbaren org. Stoffen zu deren Entzündung führen.

Salpetersalzsäure, Königswasser, Aqua Regis, Acidum chloro-nitrosium, heißt ein stark oxydierendes Gemenge von 3 T.  $\text{HCl}$  mit 1 T.  $\text{HNO}_3$ , das ausser Rhodium u. Iridium u. einigen Legierungen alle Metalle löst, also auch Gold (bei den Alchymisten König der Metalle); die Wirkung tritt namentlich beim Erhitzen hervor u. beruht auf Bild. von Chlor u. Nitrosylchlorid (S. 172):  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{Cl}$ .

Salpetersaure Salze oder Nitrate (Vork. u. Bild. S. 203), erhält man durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Metalle oder Metalloxyde, im großen aus Luftstickstoff (S. 203). Sie sind, außer den bas. Salzen des Wismuts u. Quecksilbers, in W. lösl.; die org. Verb. Nitron (s. dieses), ist das einzige Reagens, welches aus den Lös. der  $\text{HNO}_3$  oder der Nitrate die  $\text{NO}_3$ -Ionen als kristallin. Nitronnitrat fällt (quant. Bestimmung).

Stark erhitzt zersetzen sich Alkalinitrate unter Freiwerden von O zu Nitriten, die übrigen Nitrate unter Entw. von  $\text{NO}_2 + \text{O}$  in Oxyde oder Metalle; sie sind also starke Oxydationsmittel; auf glühender Kohle verpuffen sie, nasz. H reduziert sie zu Nitriten oder  $\text{NH}_3$ .

**Erkenn.** 1. Salpetersäure löst Kupfer zu blauem Cuprinitrat unter Entweichen von rotem  $\text{NO}_2$ -Gas; Nitrate versetzt man vorher mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Mischt man eine Lös. von Salpetersäure oder Nitraten mit Ferrosulfatlös. u. schichtet die grüne Mischung auf konz. Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring (s. auch Nitrite, S. 202<sub>4</sub>).

$\text{HNO}_3$  oxydiert Ferrosulfat zu Ferrisulfat unter  $\text{NO}$ -Bild.:  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ , welches mit noch unzersetztem Ferrosulfat die unbeständige braune Verb. ( $\text{FeSO}_4 + 2\text{NO}$ ) gibt.



3. Eine farblose Lös. von Diphenylamin in  $H_2SO_4$  wird mit Spuren von  $HNO_3$  (aber auch von  $NO_2$ ,  $HNO_2$  u. anderen oxydierenden Stoffen) tiefblau.

4. Zum Nachweis von Nitraten neben Nitriten sind letztere vorher durch Kochen mit Ammoniumchloridlös. zu zersetzen (Prozeß s. Stickstoff, S. 192,1).  
**Übersalpetersäure**,  $HNO_4$ , ist nur in wäss. Lös. bekannt, durch Lösen von  $HNO_2$  in eiskaltem  $H_2O_2$  erhalten:  $HNO_2 + 2H_2O_2 = HNO_4 + 2H_2O$ ; sie macht im Gegensatz zu den sie bild. Verb. u. zu  $HNO_3$  aus Bromiden Br. frei.

#### e. Allgemeines über Schieß- u. Sprengstoffe.

Wie vorerwähnt, bildet der Stickstoff explodierende Verb. u. die technisch verwendeten Explosivstoffe bestehen teilweise oder ganz aus Verb. oder Derivaten d. Salpetersäure  $HO\cdot NO_2$ .

Der Gasdruck einer Explosion (S. 20) überträgt die lebendige Kraft der sich ausdehnenden Gase auf die Geschosse oder zertrümmert die festen Teile seiner Umgebung u. man unterscheidet dementspr. Schieß- u. Sprengstoffe.

Nach der Art der Anw. dieser Stoffe sucht man deren Brisanz (zerschmetternde Wirkung) durch Beimengungen anderer explodierender Verb. oder wärmesteigernder Stoffe (Aluminium, Thermit usw.) oder Zusammenpressen zu vergrößern; andererseits versucht man auch die Brisanz zu schwächen durch Zusatz indifferenten oder langsam verbrennender Stoffe, namentlich aber durch eine best. äußere Form, wodurch die Teilchen des Explosivstoffes räumlich mehr getrennt werden; dies geschieht beim Glycerinnitrat (Sprengöl) z. B. durch Zusatz von Kieselgur oder Kollodiumwolle (S. 207), bei Schießstoffen durch Formen in Körner usw. (s. unten).

Manche Explosionsstoffe haben auch so behandelt noch zu große Brisanz, um verwendbar zu sein, z. B. Chlorstickstoff u. Diazoverb., oder können nur als Detonatoren dienen, z. B. die Salze der Knallsäure u. Stickstoffwasserstoffsäure (S. 197).

**Schießstoffe.** Als solche dienen das mit Rückstand, also mit Rauch, explodierende Schwarzpulver (S. 120), das aber fast verdrängt ist durch Schießwolle- u. Sprenggelatinepulver, welche ohne Rückstand verbrennen u. daher rauchlose Schießpulver heißen: Um Zertrümmerung der Schießwaffe zu verhindern u. zu erreichen, daß die Explosion beendet ist, wenn das Geschöß den Lauf verläßt, muß die Explosionsgeschwindigkeit der Schießstoffe herabgesetzt werden, was man erreicht durch Formen der Pulver oder Massen in Körner oder Blättchen für Gewehrpulver (s. unten), in Prismen, Fäden, Schnüre, Spiralen usw. für Geschützpulver.

**Anorg. Sprengstoffe.** Sicherheitssprengstoffe, d. h. Schlagwetter u. Gemische von Luft mit Kohlenstaub bei ihrer Explosion nicht entzündende Sprengstoffe, finden im Bergbau Anw., die darauf beruht, daß sie Gase entwickeln, welche die Temp. der Explosionsflamme herabsetzen oder es nicht zur Flammenbild. kommen lassen; hierher gehören namentlich die Ammoniumnitratsprengstoffe. (S. 207).

Schwarzpulver, eine Mischung von Schwefel, Kohle u. Salpeter ( $KNO_3$ ), u. zwar je nach der Anw. in versch. Verhältnissen, hinterläßt bei der Explosion  $K_2S$  usw. (S. 120) u. dient fast nur noch als Sprengstoff (Sprengpulver), wo es sich um mehr schiebende Wirkung handelt (z. B. beim Berg- u. Straßenbau), sowie zur Füllung von Zündschnüren, Brennzündern u. als Zusatz zu rauchlosen Schießpulvern.

Kohle wird darin oft ersetzt durch kohlenstoffreiche Verb., z. B. Harze (Petroklastitsprengstoff), Teer, Pech usw.

Chloratsprengstoffe sind Mischungen von Chloraten, z. B.  $KClO_3$  mit org., leicht brennbaren Stoffen (Harzen, Fetten, Paraffinen, usw.), die



zugleich die Chloratkryställchen gegen Reibung, also Selbstentzündung, schützend umhüllen; sie hinterlassen als Explosionsrückstand Chloride, z. B. KCl; solche Sprengstoffe sind Barbarit, Mildzankit, Silesia u. Cheddit; an Stelle von Chloraten werden jetzt meist die beständigeren Perchlorate verwendet, z. B.  $\text{KClO}_4$ , u. zwar im Alkalisit, Hammonit, Helagon, Peragon, Persalit. —

Oxyliquitsprengstoffe sind Mischungen von flüss. Luft (bzw. flüss. Sauerstoff) mit Kohlenpulver oder Kohlenpulver u. Watte, oder Kieselgur u. Petroleum u. werden erhalten, indem man aus den betr. Stoffen hergestellte Patronen in flüss. Luft taucht u. dann durch Initialzündung zur Explosion bringt, wobei neben den Verbrennungsprodukten  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , auch die gesamte überschüssige flüss. Luft in Gasform übergeht. Da 1 ccm flüss. Luft bei seiner Vergasung (bei  $-180^\circ$ ) 700 ccm einnimmt u. da die Explosions-temp. mindestens  $3500^\circ$  beträgt, so findet eine Temperaturzunahme von  $180 + 3500 = 3680^\circ$  statt, u. dementspr. aus 1 ccm Luft eine Gasbild. von  $700(1 + 3680/273) = 9450$  ccm.

Ammoniumnitratsprengstoffe sind Mischungen von Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , mit Aluminiumpulver (Ammonal u. Anagon), die bei der Explosion Aluminiumoxyd hinterlassen, oder mit leichtbrennbaren Stoffen, die bei der Explosion meist keinen Rückstand geben, z. B. mit Kohle (Dynamon), mit Dinitrobenzol (Roburit), mit Naphthalin u. Dichromaten (Dahmenit), mit Anilinsalzen (Progressit), mit Harzen (Westfalit), mit Trinitrotoluol, Sprengöl u. Mehl (Donarit, Thunderit, Karbonit, Grisoutine).

**Org. Nitrat- u. Nitrosprengstoffe.** Dieselben enthalten die wirksamen Bestandteile gemeinsam in einer Molekel, explodieren ohne Rückstand, werden aber meist gemengt mit anderen Sauerstoff abgebenden Verb. gebraucht; explod. Nitroverb. sind Picrinsäure (Trinitrophenol)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , Trinitrokresol (Kresylit, Ekrasit)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , Trinitrotoluol (Trotyl, Plastrotyl, Trinol)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3$ ; ausserdem dienen zur Ladung zwischen Hauptfüllung u. Initialstoff Tetranitromethylanilin (Tetryl)  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)$ , Hexanitrodiphenyl  $(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ , Hexanitrodiphenylamin  $(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$  usw.

Nitroverb. bilden Krist., die unzerstört schmelzen u. so in die Geschosse gegossen werden, in denen sie lückenlos erstarren; um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, werden indifferente org. Nitroverb., z. B. Nitronaphthalin, Dinitrobenzol, zugesetzt; solche Gemische mit Picrinsäure heißen Lyddit, Melinit, Shymose, die Kalium- u. Ammoniumverb. der Picrinsäure Pikratpulver.

Nitratverb., fälschlich meist Nitroverb. genannt, sind die Polynitrate höherwert. Alkohole (z. B. Glycerintrinitrat), sowie der Aldehyd- u. Ketonalkohol u. daher auch der Kohlenhydrate, z. B. Cellulose- u. Stärketrinitrat.

Schießwolle ist Cellulosetrinitrat,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3$ , die im Gegensatz zur Kollodiumwolle, dem Cellulosedinitrat, explodieren kann; sie hat noch Struktur u. Aussehen der Baumwolle; sie explodiert zusammengedrückt feucht nur durch Initialzündung u. dient so zum Füllen von Torpedos u. Seeminen; ihre plastische Lös. in Dinitrophenol bildet den Sprengstoff Plastomenit.

Sprengöl ist Glycerintrinitrat,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , u. bildet eine gelbe, dicke Flüss., die entzündet in kleinen Mengen ruhig abbrennt; steigt aber dabei die Temp. auf  $180^\circ$ , so explodiert sie u. ebenso durch Stoß oder Schlag; dies wird verhindert, wenn man das Sprengöl von porösen Stoffen aufsaugen läßt, also es gewissermaßen stark verdünnt; z. B. durch 25 Proz. Kieselgur (Dynamit, Gurdynamit) oder durch 7–10 Proz. Kollodiumwolle (Sprenggelatine), die auch noch als Oxydationsmittel wirkt; beide Produkte sind plastische Massen, die nur durch Initialzündung explodieren.

Sprenggelatine wird meist abgeschwächt durch Formen in Körner oder Fäden (Filit) oder Stäbchen (Ballistit) oder Schnüre (Kordit), ferner durch Zusatz von Nitraten, Chloraten nebst Mehl oder Kohle; letztere Produkte heißen Gelatinedynamite u. speziell Ammonsprenggelatine, Duallin, Lithofrakteur, Meganit, Rhexit, Vigorit.



## 2. Phosphor.

Atomgewicht 31 = P. Entdeckt von Brand u. Kunkel 1669.

*Vork.* Nur gebunden, in Pflanzen u. Tieren als Salze u. org. Derivate der Orthosphosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), im Mineralreich ausschließlich als deren Calciumsalz,  $Ca_3(PO_4)_2$ , s. S. 212.

*Bild.* 1. Oxyde des P werden durch Glühen mit Kohle zu P reduziert, wobei Säuren des Phosphors sich als unzersetzte Metaphosphorsäure verflüchtigen. 2. Aus abgedampftem Harn durch Glühen, P (erste Darst.), wobei dessen prim. Natriumphosphat in Natriummetaphosphat übergeht, das die aus den org. Verb. gebildete Kohle reduziert (s. Darst. 2).

*Darst.* 1. Mineralphosphate, seltener Knochenaschen, werden gemengt mit Sand ( $SiO_2$ ) u. Kohle im elekt. Ofen erhitzt, wobei Phosphorpentoxyd frei u. dann durch die glühende Kohle reduziert wird:  $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = P_2O_5 + 3CaSiO_3$  (Calciumsilicat);  $P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$ .

2. Da Calciumorthophosphat nur bei sehr hoher, früher nicht erreichbarer Temp. mit Sand  $P_2O_5$  abspaltet, so wird es zuerst in leichter zerlegbares Calciummetaphosphat übergeführt, indem man es mit der entspr. Menge  $H_2SO_4$  erhitzt, wobei unl. Calciumsulfat u. gelöstes prim. Calciumphosphat entsteht:  $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$ ; die vom Calciumsulfat abgessene Lös. wird mit Sand ( $SiO_2$ ) u. Kohle verdampft u. zur Rotglut erhitzt, wobei das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat übergeht:  $CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$ ; hierauf wird stark geglüht:  $Ca(PO_3)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + P_2O_5$ ,  $P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$ .

Der bei diesen Darst. entweichende P-Dampf wird durch Einleiten in W. verdichtet; durch nochmalige Dest. wird der P. gereinigt, dann unter W. geschmolzen u. in Stangenform gegossen in den Handel gebracht.

*Eigensch.* Phosphor (\*Phosphorus) ist kristallinisch, durchscheinend, wachsw weich (s. flüss. Krist. S. 41), in der Kälte spröde, frisch farblos, älter schwach gelblich, etwas flüchtig u. daher schwach nach Ozon riechend, giftig; er hat das spez. Gew. 1,82, schmilzt bei  $44^\circ$  u. siedet bei  $290^\circ$ .

Das Mol.-Gew. des P-Dampfes ist 124, folglich bestehen in diesem die Mol. aus  $124/31 = 4$  Atomen, bei hoher Temp. aber ist das Mol.-Gew. nur 62, folglich besteht dann der P-Dampf aus  $62/31 = 2$  Atomen. P ist unl. in W., wenigl. in Ae. u. Wg., leichtl. in Fetten (Oleum phosphoratum); beim Verdunsten der Lös. in Schwefelkohlenstoff erhält man ihn in regulären Krist.; läßt man die Lösung auf Papier verdunsten, so bleibt der P auf so großer Oberfläche fein verteilt zurück, daß er sich entzündet.

Im Dunkeln leuchtet er an der Luft (phos Licht, phoros Träger, s. Chemiluminescenz S. 135), an feuchter Luft raucht er zugleich (Oxydation zu  $P_2O_3$ , bzw.  $H_3PO_3$ ), mit W. befeuchtet zerfließt er zu einer Lös. von phosphoriger Säure,  $H_3PO_3$ , Orthosphosphorsäure,  $H_3PO_4$  u. Unterphosphorsäure,  $H_2PO_3$ .

In reinem O leuchtet er erst über  $27^\circ$  oder wenn man diesen durch Auspumpen oder Mischen mit anderen Gasen verdünnt.

Schon bei  $60^\circ$  entzündet er sich u. verbrennt zu weißem Phosphorpentoxyd ( $P_2O_5$ ); die Entzündung kann schon durch Liegen an der Luft oder Reibung stattfinden, weshalb er nur unter W. aufbewahrt u. zerkleinert werden darf; ferner ist er im Dunkeln aufzubewahren, da er sich



am Licht mit einer grauweißen Schicht (vielleicht von  $P_2O$  usw.) oder mit einer Schicht von rotem P überzieht.

Die jetzt verbotenen Zündhölzer, welche sich an jeder rauhen Fläche entzündeten, wurden durch Eintauchen der Hölzchen in geschmolzenen S u. dann in geschmolzenen P hergestellt (s. S. 210).

P wirkt stark reduzierend u. dient daher zur Best. von O in Gasgemischen (s. S. 51);  $H_2SO_4$  reduziert er zu  $SO_2$ , aus den Lös. vieler Metallsalze scheidet er die Metalle oder deren Phosphide aus (s. Erkenn. 3).

Salpetersäure u. Königsw. oxydieren ihn beim Erwärmen zu Phosphorsäure (S. 213<sub>1</sub>), mit der Natronlauge erhitzt bildet er Natriumhypophosphit (S. 210<sub>3</sub>) u. Natriumphosphid ( $Na_3P$ ), wobei letzteres durch W. in Phosphorwasserstoffe zerfällt, die selbstentzündliche Gase bilden.

Mit nasz. H bildet er Phosphorwasserstoff ( $PH_3$ ), mit Halogenen verbindet er sich bei gew. Temp. unter Flammerscheinung (S. 211).

Mit Metallen bildet er beim Erwärmen Phosphide, z. B.  $Ca_3P_2$  (Calciumphosphid), welche meist von W. unter Bild. von  $PH_3$  zerlegt werden.

S mit den entspr. Gewichtsmengen P zusammengeschmolzen bildet die gelben, krist. Phosphorsulfide  $P_2S_5$ ,  $P_4S_8$ ,  $P_4S_6$ ; Gemenge derselben dienen als Zündmasse für Zündhölzer, statt des giftigen gew. P.

Durch Erhitzen von  $P_2S_5$  in  $NH_3$ -Gas wird Phosphornitrid,  $P_3N_3$ , als feste, beständige Masse erhalten.

Mit kochendem W. übergossen u. dann mit Mehl u. Fett verrührt bildet er das Rattengift „Phosphorlatwerge“.

**Erkenn.** 1. Man bringt die auf gew. P zu prüfende Substanz mit etwas W. in einen Kolben, welcher durch eine lange, von kaltem W. umspülte Röhre mit einer Vorlage verbunden ist u. erhitzt zum Sieden; hierbei verflüchtigt sich der Phosphor mit dem Wasserdampf, u. man sieht im Dunkeln, namentlich da wo der Dampf verdichtet wird, deutliches, meist ringförmiges Leuchten; ist die P-Menge nicht zu klein, so findet man auch P in der Vorlage (Mitscherlich's Methode des P-Nachweises).

2. Leitet man H über erwärmten P oder über erwärmte Metallphosphide, so brennt der entzündete H infolge des sich mitverflüchtigenden P, mit charakt., hellgrüner Flamme (Dusarts Methode des P-Nachweises).

3. Mit Silbernitratlös. befeuchtetes Papier in einem Gefäß den Dämpfen von mit heißem W. übergossenen, freien P enthaltenden Stoffen ausgesetzt, wird durch Bild. von Phosphorsilber ( $PAg_3$ ) geschwärzt (Abwesenheit von  $H_2S$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  usw. vorausgesetzt).

**Roter Phosphor.** Derselbe ist eine allotrope Modif., die beim längeren Belichten des gew. P oder Erhitzen bis nahe zu seinem Schmelzpunkt, sowie bei allen unvollkommenen Verbrennungen von gew. P,  $PH_3$  usw. entsteht.

**Darst.** Man erhitzt gew. P in Gasen, die nicht auf ihn einwirken ( $CO_2$ , N) auf mindestens  $250^\circ$ ; da hierbei ein Teil des gew. P unverändert verflüchtigt, so erhitzt man in verschlossenen Gefäßen; je nach der Temp. u. Dauer des Erhitzens bildet die erstarrte Schmelze rote, braune oder dunkelviolette Massen, die gepulvert werden; hierauf wird durch Behandeln mit Alkalilauge oder Schwefelkohlenstoff, oder billiger mit heißer Luft unter W. unverändert gebliebener, gew. P entfernt.



Beim Erhitzen einer Lös. von gew. P in Phosphortribromid scheidet sich feinverteilter, hellroter P ab (Schenckscher Phosphor).

Beim Erhitzen von gew. oder rotem P mit Blei in geschlossenen Röhren, löst sich der P im geschmolzenen Blei u. scheidet sich bei dessen Erkalten in dunkelvioletten, metallglänzenden hexagonalen Krist. aus (Hittorfscher Phosphor, fälschlich metallischer Phosphor genannt).

*Eigensch.* Die Farbenabstufung u. versch. Reaktionsfähigkeit des roten P wird durch dessen Dispersionsgrad bewirkt (S. 30); feinverteilter, hellroter P ist am reaktionsfähigsten u. dient zur Darst. der Reichszündhölzer, die sich an jeder Reibfläche entzünden u. auch Kaliumchlorat nebst Calciumplumbat enthalten; grobverteilter dunkelvioletter P ist am wenigsten reaktionsfähig u. dient zur Darst. der Reibflächen für schwed. Zündhölzer (S. 185) u. auch sonst in der Technik statt des gelben P.

Die einzelnen Modif. sind nur unter Druck schmelzbare, amorphe Pulver, die oft auch mikrokrist. roten P enthalten; sie haben das spezif. Gew. 1,9 bis 2,3, sind in keinem Lösungsmittel unverändert lösl., geruch- u. geschmacklos u. nicht giftig.

Sie leuchten nicht, verändern sich nicht an der Luft u. entzünden sich nicht durch Reibung, sondern erst bei 260°, indem bei dieser Temp. wieder gew. P entsteht (s. unten). Sie sind chem. wenig reaktionsfähig, z. B. werden sie von verd. Salpetersäure oder Alkalilauge nicht angegriffen u. verbinden sich mit Halogenen erst beim Erwärmen.

In einem nicht auf ihn einwirkenden Gase erhitzt, destilliert roter P ohne vorher zu schmelzen, u. der Dampf bildet beim Abkühlen gew. P (S. 54).

Die Mol. des roten P scheint aus 6 bis 8 Atomen zu bestehen u. seine geringere chem. Energie auf der verminderten Beweglichkeit seiner Atome zu beruhen; bei seiner Bild. aus gew. P findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, roter P enthält daher weniger chem. Energie.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ .

Flüssiger Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Fester Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_4\text{H}_2$ .

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin,  $\text{PH}_3$ . Darst. 1. Gemischt mit H direkt durch Einw. von nasz. H auf Phosphor (s.  $\text{AsH}_3$ , S. 215).

2. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure:  $4\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ , oder von unterphosphoriger Säure:  $2\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (Phosphorsäure).

3. Durch Kochen von gew. P mit Alkali- oder Bariumhydroxydlös.:  $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (Bariumhypophosphit).

4. Aus Calciumphosphid oder Magnesiumphosphid mit W. oder verd. Salzsäure:  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$ .

5. Aus Phosphoniumjodid durch Erhitzen mit Alkalihydroxydlös.:  $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{HOH}$ .

*Eigensch.* In W. unlösl., giftiges, knoblauchartig riechendes, neutrales Gas, bei  $-86^\circ$  flüssig werdend, bei  $-134^\circ$  erstarrend, rein nicht selbstentzündlich, aber im Chlor- u. Bromgas sich entzündend u. mit Oxydationsmitteln selbstentzündlichen, flüss. Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , gebend.

Entzündet verbrennt  $\text{PH}_3$  zu W. u. Phosphorpentoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), welches in weißen Ringen aufsteigt. Er wirkt reduz. u. scheidet daher aus vielen Metallsalzlös. deren Metalle (oder Metallphosphide) ab. Im Gegensatz zu  $\text{NH}_3$  ist er nur schwach basisch u. vereinigt sich direkt nur noch mit HBr u. HJ zu Phosphoniumverbind., z. B. Phosphoniumjodid,  $\text{PH}_4\text{J}$ .

Nach 2., 3., 4. dargestellt, enthält er stets selbstentzündlichen  $\text{P}_2\text{H}_4$ , welcher sich flüssig abscheidet, wenn man das Gas durch eine abgekühlte Röhre leitet, oder zersetzt wird, wenn man das Gas durch HCl oder Wg. leitet.



Leitet man elekt. Funken durch eine mit  $\text{PH}_3$  gefüllte Röhre, so scheidet sich roter P ab, das Vol. des Gases nimmt um die Hälfte zu u. besteht aus H: 2 Volume  $\text{PH}_3 = 34$  Gewtle. geben 3 Vol. H = 3 Gewtle., der ausgeschiedene Phosphor wiegt 31 Gewtle. (qualit. u. quant. Analyse von  $\text{PH}_3$ ).

**Flüssiger Phosphorwasserstoff**,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , wird durch Abkühlen aus unreinem (selbstentzündlichem)  $\text{PH}_3$  abgeschieden u. entsteht auch durch Oxydation von  $\text{PH}_3$ . Er ist eine neutrale, lichtbrechende, in W. unl. Flüss., bei  $57^\circ$  sied., an der Luft selbstentzündlich u. zu  $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  verbrennend; seine Gegenwart in brennbaren Gasen macht auch diese selbstentzündlich.

**Fester Phosphorwasserstoff**,  $\text{P}_4\text{H}_2$  (Mol.-Gew.  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ ). Mit Kohle, Schwefel, HCl, oder durch Sonnenlicht zerfällt flüss.  $\text{P}_2\text{H}_4$  in gasförmigen u. festen Phosphorwasserstoff:  $5\text{P}_2\text{H}_4 = 6\text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2$ . Er entsteht auch beim Lösen von  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  in warmer HCl u. ist ein gelbes, geruch- u. geschmackloses, neutrales, amorphes Pulver, bei  $160^\circ$  entzündlich u. dann zu  $2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  verbrennend.

### b. Verbindungen mit Halogenen.

Mit den Halogenen bildet P chem. ähnliche Verb., die alle durch W. zerlegt werden;  $\text{PF}_3$  u.  $\text{PF}_5$  sind Gase, die wie die Chloride erhalten werden, farblos, flüss.  $\text{PBr}_3$  u. gelbes krist.  $\text{PBr}_5$ , ferner  $\text{PJ}_2$  u.  $\text{PJ}_4$ , beide rote Krist. erhält man durch Zusammenbringen der Bestandteile in entspr. Gewichtsmengen.

**Phosphortrichlorid**,  $\text{PCl}_3$ . Beim Leiten von Chlor über erwärmten P entzündet sich dieser u. bildet  $\text{PCl}_3$ , welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Bei  $76^\circ$  sied. Flüss., an der Luft rauchend, indem sie sich mit deren W. zersetzt unter Bild. von phosphoriger Säure:  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$ .

**Phosphorpentachlorid**,  $\text{PCl}_5$ , entsteht durch Einw. von Cl auf  $\text{PCl}_3$  als krist., gelbliche, rauchende Masse, bei  $148^\circ$ , ohne zu schmelzen, verdampfend u. dabei zerfallend:  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ; Zusatz von Cl oder  $\text{PCl}_3$  vermindert die Dissoziation (Massenwirkung, S. 108); von viel W. wird es zu Phosphorsäure zersetzt:  $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ ; mit wenig W. zu

**Phosphoroxychlorid**,  $\text{POCl}_3$ , einer rauchenden, bei  $107^\circ$  sied. Flüss.

### c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Phosphoroxydul,	$\text{P}_2\text{O}$ .	Unterphosphorige Säure,	$\text{H}_3\text{PO}_2$ .
		Phosphorige Säure,	$\text{H}_3\text{PO}_3$ .
Phosphortrioxyd,	$\text{P}_2\text{O}_3$ .	Metaphosphorige Säure,	$\text{HPO}_2$ .
		Pyrosphosphorige Säure,	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ .
Phosphortetroxyd,	$\text{P}_2\text{O}_4$ .	Unterphosphorsäure,	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ .
		Orthophosphorsäure,	$\text{H}_3\text{PO}_4$ .
Phosphorpentoxyd,	$\text{P}_2\text{O}_5$ .	Metaphosphorsäure,	$\text{HPO}_3$ .
		Pyrophosphorsäure,	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

**Phosphoroxydul**,  $\text{P}_2\text{O}$ , entsteht durch Einw. von  $\text{PH}_3$  auf  $\text{POCl}_3$  als ein gelbrottes amorphes Pulver unl. in W., ist also kein Säureanhydrid.

**Unterphosphorige Säure**,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , entsteht durch Zerlegen von Bariumhypophosphitlös. (S. 210<sub>4</sub>) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. Abdampfen der vom Bariumsulfat abfiltrierten Lös. im Vakuum, in bei  $17^\circ$  schmelz. Krist.

Erwärmt zerfällt sie in Phosphorsäure u.  $\text{PH}_3$  (S. 210<sub>4</sub>), durch O-Aufnahme geht sie in Phosphorsäure über u. ist daher ein starkes Reduktionsmittel. Nur eines ihrer H-Atome ist durch Metalle ersetzbar, sie ist also eine einbas. Säure der Struktur  $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ , s. S. 212.

Unterphosphorige Salze oder Hypophosphite entstehen, neben  $\text{PH}_3$ , beim Erwärmen von wäss. Lös. der Basen mit Phosphor (S. 210<sub>3</sub>), dieselben wirken stark reduzierend u. gehen daher leicht in Phosphate über. Beim Erhitzen u. bei der Einw. von nasz. H auf ihre wäss. Lös. (u. auf  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) entwickeln sie  $\text{PH}_3$ :  $2\text{NaH}_2\text{PO}_2 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{PH}_3$ .

**Phosphortrioxyd**,  $\text{P}_2\text{O}_3$  (Mol.-Gew.  $\text{P}_4\text{O}_6$ ), Phosphorigsäureanhydrid, entsteht, wenn P in einem langsamen, trockenen Luftstrom verbrannt wird; mitentstehendes  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird beim Leiten des Dampfes durch Glaswolle zurückgehalten.



Es bildet bei 23° schm., bei 173° sied., giftige Krist., die erwärmt zu  $P_2O_5$  verbrennen u. mit eiskaltem W. eine Lös. der phosphorigen Säure geben:  $P_2O_5 + 3HOH = 2H_3PO_3$ ; wärmeres W. zersetzt es verwickelt; bei 440° zerfällt es in roten P u.  $P_2O_4$  (Phosphortetroxyd).

**Phosphorige Säure,  $H_3PO_3$** , bildet sich bei der langsamen Oxydation von Phosphor (S. 208), beim Erwärmen von Unterphosphorsäure (s. unten), bei Einw. von W. auf  $P_2O_3$  (s. oben); sie wird dargestellt aus  $PCl_3$  mit W. (S. 180).

Verdampft man die so erhaltene Lös. unter der Luftpumpe, so scheidet sie sich in zerfließlichen Krist. aus, welche bei 77° schmelzen u. weiter erhitzt in  $H_3PO_4$  u.  $PH_3$  zerfallen (S. 210,2); sie geht durch O-Aufnahme, analog der  $H_3PO_2$ , leicht in Phosphorsäure über u. wirkt daher stark reduzierend.

Von ihren H-Atomen sind nur 2 durch Metalle ersetzbar (S. 120), sie ist also eine zweibas. Säure, hat aber anscheinend, entspr. ihrer Bild. aus  $PCl_3$ , die Struktur  $P(OH)_2$  u. nicht  $HPO(OH)_2$ .

Phosphorigsaure Salze oder Phosphite wirken stark reduzierend, oxydieren sich nicht an der Luft, geben erhitzt Phosphate u. Phosphide.

**Phosphortetroxyd,  $P_2O_4$** , das theoretische Anhydrid der Unterphosphorsäure, entsteht aus  $P_2O_3$  (s. dieses), als weißes kristallin. Pulver, das mit W. in Phosphorsäure u. phosphorige Säure zerfällt (Analogie mit  $N_2O_4$ ).

**Unterphosphorsäure,  $H_2PO_3$** , erhält man in wäss. Lös., wenn man feuchten Phosphor länger der Luft aussetzt. Sie ist durch ihr schwerlös., saures Natriumsalz,  $NaHPO_3$  ausgezeichnet, welches zur Abscheidung u. gleichzeitigen Trennung von mitentstehender phosphoriger Säure u. Phosphorsäure dient.

Das aus der Lös. des Natriumsalzes durch Bariumchlorid fallende Bariumhypophosphat gibt mit verd.  $H_2SO_4$  freie Unterphosphorsäure, die sich im Vakuum mit 1 Mol.  $H_2O$  in schwach reduzierendem Krist. abscheidet.

Durch Säuren oder Wärme zerfallen ihre Lös. in phosphorige Säure u. Phosphorsäure:  $2H_2PO_3 + H_2O = H_2PO_3 + H_3PO_4$ .

Unterphosphorsäure Salze oder Hypophosphate werden aus dem Natriumsalz (s. oben) durch Umsetzung erhalten u. haben die allgemeinen Eigensch. der freien Säure.

**Phosphorpentoxyd,  $P_2O_5$** , Phosphorsäureanhydrid, entsteht, wenn P im starken, trockenen O- oder Luftstromen verbrannt wird, als amorphes Pulver, bei 250° ohne zu schmelzen verdampfend u. dann beim Abkühlen Krist. bildend, in Dunkeln schwach leuchtend, aus Luft leicht W. anziehend u. zu Metaphosphorsäure zerfließend:  $P_2O_5 + HOH = 2HPO_3$ .

Wegen seiner Verwandtschaft zum W. dient es zum vollkommensten Trocknen der Gase, sowie um vielen Verb. H u. O als  $H_2O$  zu entziehen.

**Orthophosphorsäure,  $H_3PO_4$  oder  $OP(OH)_3$** . *Vork.* Nur in ihren Salzen, den Phosphaten. 1. Im Pflanzen- u. Tierreich sehr verbreitet, gebunden an org. Atomkomplexe in den Nucleoproteiden u. Lecithinen (s. diese), als Alkaliphosphat in den Muskeln, der Milch, dem Harn, als Calciumphosphat,  $Ca_3(PO_4)_2$  in Konkrementen u.  $\frac{2}{3}$  des trocknen Knochengestübes u. etwa 85 Proz. der Knochenasche bildend.

2. Im Mineralreich als Calciumphosphat in den fossilen Exkrementen fischfressender Tiere als Koprolithe u. Guano u. in den Riesenhöhlen der österr. Alpen. Phosphorit u. Apatit, beide  $Ca_3(PO_4)_2 + CaClF$ , in fast allen kristallin. Urgesteinen u. in großen Lagern in Nordafrika, Kanada, im Lahntal usw.; selten findet sich Ceriumphosphat u. zwar im Monazit, Aluminiumphosphat im Wavellit, Türkis, Osteolith usw., Ferriphosphat im Vivianit.

3. In der Eisenindustrie häufen sich die in versch. Eisenerzen enthaltenen Phosphate als  $Ca_3(PO_4)_2$  bis zu 50 Proz. in der Thomasschlacke (s. diese) an, die wie die Phosphorite gemahlen als Düngemittel dient.

*Bild.* 1.  $P_2O_5$  löst sich in W. zu Metaphosphorsäure:  $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ , welche beim Kochen der Lös. Orthophosphorsäure bildet.



2.  $\text{PCl}_5$  spaltet mit Wasser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ab:  $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ .

*Darst.* 1. Man erhitzt roten P mit Salpetersäure:  $5\text{HNO}_3 + 2\text{HOH} + 3\text{P} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$ , u. verdampft die so erhaltene Lös. (s. unten).

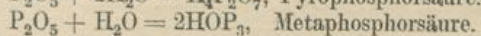
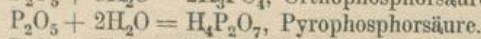
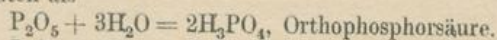
2. Zu techn. Zwecken erhält man sie durch Erwärmen von Knochenasche oder Phosphoriten (s. oben) mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S. 208, 2):  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ; die erhaltene wäss. Lös. der Phosphorsäure gießt man vom sich abscheidenden Calciumsulfat ab.

Durch teilweises Abdampfen der wäss. Lös. gewinnt man die Phosphorsäuren des Handels mit 25 bis 40 Proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; \*Acidum phosphoricum enthält 25 Proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Nach dem Abdampfen der wäss. Lös. zur Sirupdicke erstarrt dieselbe langsam zu wasserfreier Phosphorsäure.

*Eigensch.* Neutrale rhombische Krist., bei  $38^\circ$  schm., an der Luft zerfließend, leichtl. in W. unter geringerer Ionenspaltung wie Schwefel- oder Salpetersäure; sie ist daher eine schwächere Säure wie diese, macht sie aber in der Hitze aus den Verb. frei, da sie schwerer flüchtig ist.

Erhitzt geht Orthophosphorsäure unter Wasseraustritt über in Pyrophosphorsäure:  $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , u. dann in Metaphosphorsäure:  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; diese drei chem. versch. Phosphorsäuren lassen sich betrachten als



Solche Anhydrosäuren sind von vielen Säuren bekannt (s. Kieselsäuren).

In  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{OP}(\text{OH})_3$  können, wie in anderen Säuren, die HO-Gruppen ganz oder teilweise durch Atome oder andere Atomgruppen ersetzt werden; solche Derivate sind z. B. Phosphoroxchlorid,  $\text{POCl}_3$  (s. S. 211), die Amidophosphorsäuren  $\text{OP}(\text{OH})(\text{NH}_2)$  u.  $\text{OP}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , die Imidophosphorsäure,  $\text{OP}(\text{NH})(\text{OH})$  u. Phospham,  $\text{OP}(\text{HN})(\text{NH}_2)$ .

**Phosphorsaure Salze oder Phosphate.** Orthophosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem in ihr 1, 2 oder 3 Atome H durch Metalle ersetzt werden; über die Namen solcher Salze s. S. 154.

*Erkenn.* 1. Bringt man zu einem Überschuß von Ammoniummolybdatlös. eine Lös. der Orthophosphorsäure oder ihrer Salze, so entsteht ein gelber, kristall. Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat (S. 33), der auch zur quant. Best. dieser Säuren dient u. unl. ist in  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{NH}_3$ , überschüssiger Phosphor- u. Arsensäure.

Meta- u. Pyrophosphorsäure werden erst gefällt, wenn sie beim Stehen mit dem Reagens in Orthophosphorsäure übergegangen sind.

2. Silbernitratlös. erzeugt in neutralen Orthophosphatlös. einen gelben Niederschlag von Silberphosphat,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  u. Säuren.

3. Mit Ammoniumsalz u.  $\text{NH}_3$  versetzte Magnesiumsalzlös., Magnesiainxur genannt, fällt aus Orthophosphatlös. weißes Ammonium-Magnesiumphosphat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; die mit Meta- u. Pyrophosphaten entstehende Fällung ist im Überschuß dieser Phosphate löslich.

**Pyrophosphorsäure**,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf etwa  $210^\circ$  (s. oben); sie bildet eine krist. Masse, leichtl. in W. u. damit langsam beim Stehen, rascher beim Erhitzen, in Orthophosphorsäure über-



gehend: durch Einw. von  $H_2O_2$  entstehen Überphosphorsäure,  $H_2P_2O_8$ , neben Phosphormonopersäure,  $H_3PO_5$ , beide nur in Lös. bekannt.

Pyrophosphorsäure Salze oder Pyrophosphate erhält man auch durch Glühen sekundärer Phosphate; z. B.  $2K_2HPO_4 = K_4P_2O_7 + H_2O$ .

Sie sind beim Kochen ihrer wäss. Lös. beständig, beim Kochen mit verd. Säuren geben sie Orthophosphate, mit Silbernitratlös. weiße Fällung von Silberpyrophosphat,  $Ag_4P_2O_7$ . Das Natriumsalz löst Eisensalze u. dient daher zum Entfernen von Eisenflecken u. Eisentinte aus Leinwand).

**Metaphosphorsäure**,  $HPO_3$ , Bild. durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem W. S. 212, 1, wird erhalten durch Erhitzen von Ortho- oder Pyrophosphorsäure, bis kein W. mehr entweicht (S. 213).

Sie bildet durchsichtige Massen (Acidum phosphoricum glaciale), beim Erhitzen schm., bei Rotglut flüchtig; sie zerfließt an der Luft, löst sich in W. u. geht darin, beim Sieden rascher, in Orthophosphorsäure über.

Von Ortho- u. Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich auch durch ihre Eigensch., Eiweißlös. zu koagulieren (Anw. zum Nachweis von Eiweiß im Harn).

Metaphosphorsäure Salze oder Metaphosphate werden meist durch Glühen prim. Phosphate dargestellt, z. B.  $KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$ ; beim Kochen ihrer wäss. Lös. geben sie Orthophosphate; Silbernitratlös. fällt weißes Silbermetaphosphat,  $AgPO_3$ ; Eiweiß fällen sie in ihrer essigsäuren Lös.

### 3. Arsen.

Atomgewicht 75 = As. Entdeckt v. Basilius Valentinus 1650.

*Vork.* 1. Gediegen als Kobaltum, Scherbenkobalt, Fliegenstein.

2. Gebunden als gelbes Auripigment,  $As_2S_3$ , roter Realgar,  $As_2S_2$ , grauer Arsenkies,  $FeSAs$  (Misspickel), weiße Arsenblüte,  $As_2O_3$ .

Ferner als Kobaltglanz,  $CoSAs$ , Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Nickelglanz,  $NiSAs$ , Kupfernichel,  $NiAs$ , Arsenikeisen,  $FeAs$ , Kobaltblüte,  $Co_3(AsO_4)_2$ , Pharmakolith,  $CoHASO_4$  u. als Sulfid in den Rotguldig- u. Fahlerzen (S. 221).

3. In kleinen Mengen als Alkaliarsenit in einigen Mineralw. (Levico, Roncegno); in vielen Erzen, Schiefen, im Schwefel usw., so daß daraus bereitete Chemikalien u. Metalle arsenhaltig werden.

4. Spuren in allen Pflanzen u. Tieren, in Urgesteinen u. Meerwasser.

*Bild.* Aus seinen Verb. durch Reduktion (S. 218, 3 u. 4), aus seinen Wasserstoffverb. u. organ. Verb. schon durch Erhitzen bei Luftabschluß.

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Arsenkies,  $FeSAs = FeS + As$ .

2. Arsenblüte wird mit Kohle erhitzt:  $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$ .

Das verdampfende Arsen wird in langen Tonröhren verdichtet.

*Eigensch.* Metallähnliche, graue, anfangs glänzende, bald matt werdende, spröde kristallin. Massen, zuweilen wohlausgebildete Rhomboeder, vom spez. Gew. 5,7, in keinem Lösungsmittel unverändert lösl.

Er ist nebst seinen Verb. giftig, beim Erhitzen (in indifferenten Gasen) gegen  $450^\circ$ , ohne zu schmelzen als gelber Dampf flüchtig, der bei Luftzutritt unter Knoblauchgeruch verbrennt zu weißem Krist. von Arsenitrioxyd (Arsenigsäureanhydrid),  $As_2O_3$ , fälschlich arsenige Säure genannt, das auch noch in einer unbeständigen, amorphen Modif. auftritt.

Das Mol. Gew. seines Dampfes bei  $450^\circ$  ist = 300; da sein Atomgew. = 75 ist, so folgt, daß seine Mol., analog der des P, aus 4 Atomen besteht; bei  $1700^\circ$  hingegen besteht seine Mol. nur noch aus 2 Atomen (Dissoz. S. 35).

Arsen ist beständig, an sehr feuchter Luft aber oxydiert es sich allmählich zu lösl. Arsenitrioxyd ( $As_2O_3$ ); es ist unl. in W.,  $HCl$  u. verd.  $H_2SO_4$ .

Es ist leichtl. in verd.  $HNO_3$  zu frei unbekannter arseniger Säure,



$H_3AsO_3$  (Prozeß S. 216<sub>2</sub>), in konz.  $HNO_3$  oder Königsw. zu Arsensäure  
 $H_3AsO_4$  (Prozeß S. 217).

Mit den entspr. Mengen S erhitzt bildet es die festen, gefärbten Arsen-sulfide  $As_2S_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  (S. 217).

Mit Halogenen erhitzt bildet es die farblosen flüss. Arsenhalide  $AsCl_3$ ,  $AsCl_5$ , u. krist.  $AsBr_3$ , ferner krist. rotes  $AsJ_3$  u.  $As_2J_4$  u. farbloses gasförmiges  $AsF_3$ ; sie zeigen die Eigensch. der betr. Phosphorhalide.

Fast alle Metalle verbinden sich mit As beim Erwärmen zu Arseniden (s. Vork. S. 214), meist den Metallsulfiden isomorph u. analog konstituiert; in ihnen kann sich S u. As gegenseitig im atomistischen Verhältnis ersetzen; manche Arsenide sind wichtige Zusätze zu Legierungen (s. Blei).

**Gelbes Arsen** ist eine allotrope Modif., welche dem gelben P entspricht; sie entsteht durch rasches Abkühlen des Dampfes von gew. Arsen mit flüss. Luft als kristallin. Masse vom spez. Gew. 2,6, nach Knoblauch riechend, leichtlösl. in Schwefelkohlenstoff, aus dieser Lös. sich beim Verdunsten in regulären Krist. ausscheidend; es geht im Tageslicht rasch in gew. Arsen über.

**Braunes u. schwarzes Arsen** (s.  $AsH_3$  u. S. 218<sub>3</sub>) bestehen anscheinend nur aus gew. Arsen in versch. Verteilungszustände; die schwarze mikrokrist. Modif. tritt zuweilen neben der grauen beim Sublimieren von Arsen auf.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Gasförmiger Arsenwasserstoff,  $AsH_3$ .**

(Flüssiger Arsenwasserstoff,)  $As_2H_4$ .

Fester Arsenwasserstoff,  $As_4H_2$ .

**Gasförmiger Arsenwasserstoff, Arsin,  $AsH_3$ .** *Bild.* 1. Durch Einw. von Schimmelpilzen auf arsenhaltigem Nährboden entsteht das Derivat Äthylarsin,  $AsH_2(C_2H_5)$ , (Bild. dieses giftigen Gases aus arsenhaltigen Tapeten u. Anstrichen), das noch in Spuren an seinen Knoblauchgeruch kenntlich ist, worauf der biologische Arsennachweis mit dem Schimmelpilz *Penicillium brevicaulis* beruht.

2. Gemischt mit H bei der Einw. von nasz. H auf gelöste Arsenverb. man bringt die arsenhaltige, salpetersäurefreie (s.  $As_4H_2$ ) Flüss. mit Zink u. verd. Schwefelsäure zusammen u. befreit das entweichende Gas vom Wasserdampf, indem man es durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet (Apparat zur Marshschen Arsenprobe, S. 218<sub>4</sub>).

3. Gemischt mit H aus allen trocknen Arsenverb. beim Erhitzen mit Alkaliformicat (Wirkung des dabei aus letzterem entstehenden H).

*Darst.* Durch Einw. verd.  $H_2SO_4$  oder HCl auf Zinkarsenid:  $Zn_3As_2 + 6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2$ , oder aus Natriumarsenid,  $AsNa_3$  mit  $3H_2O$ .

*Eigensch.* Sehr giftiges neutrales Gas von Knoblauchgeruch, lösl. in 5 T. W., bei  $-56^\circ$  flüssig werdend, bei  $-114^\circ$  krist., welches schwachen Säurecharakter hat (s. unten); angezündet verbrennt es zu Arsenitrioxid u. W.:  $2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O$ ; kühlt man durch einen kalten Porzellanscherben die Flamme ab, so scheidet sich Arsen, auch aus Gasen mit nur Spuren von  $AsH_3$ , auf dem Porzellanscherben in schwarzbraunen glänzenden Flecken (Arsenflecken, s. unten) ab.

Leitet man  $AsH_3$  oder nach oben 2 oder 3 erhaltene Gase mit Spuren von  $AsH_3$ , durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passieren der erhitzten Stelle ein schwarzbrauner glänzender Beschlag von feinverteiltem grauen Arsen als Arsenspiegel ab.

Arsenflecken u. Arsenspiegel verflüchtigen sich erhitzt ohne zu schmelzen, lösen sich in Alkalihypochloritlös. zu Alkaliarsenit, in  $HNO_3$



zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisiert man die Lös. in  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  u. setzt Silbernitratlös. zu, so entsteht Fällung von braunrotem Silberarsenat oder gelbem Silberarsenit (Unterschiede von den aus  $\text{SbH}_3$  darstellbaren Antimonflecken u. Antimonspiegeln).

$\text{AsH}_3$  wirkt reduzierend u. fällt daher versch. Metalle aus ihren Salzlös., wobei gelöst bleibende arsenige Säure entsteht, z. B. fällt aus verd. Silbernitratlös. schwarzes, pulveriges Silber:  $\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HNO}_3$ ; manche Metalle werden hingegen durch  $\text{AsH}_3$  als Arsenide gefällt, z. B.:  $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl}$ .

Leitet man  $\text{AsH}_3$  über mit verd. Silbernitrat- oder Mercurichloridlös. getränktes Papier, so wird es durch Abscheidung von Silbermetall oder Quecksilberarsenid dunkel (Abwesenheit anderer reduz. Gase u. von  $\text{H}_2\text{S}$  vorausgesetzt).

Mit sehr konz. Silbernitratlös. entsteht eine gelbe Verb. von  $\text{AsAg}_3 + 3\text{AgNO}_3$ , welche befeuchtet schwarzes Ag abscheidet (Gutzeits Arsenprobe).

In  $\text{AsH}_3$  sind die H-Atome auch durch organ. Radikale ersetzbar, z. B. Trimethylarsen,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ; auch von der unbek. Verb.  $\text{HAs}^-\text{AsH}$  leiten sich organ. Derivate ab, die Arsoverb. heißen (s. organ. Chemie).

**Flüssiger Arsenwasserstoff**,  $\text{As}_2\text{H}_4$ , ist frei nicht bekannt, aber org. Derivate desselben, z. B. Kakodyl,  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ , s. org. Chemie.

**Fester Arsenwasserstoff**,  $\text{As}_4\text{H}_2$ , entsteht als rotbraunes Pulver, wenn nasz. H auf Arsenverb. bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  einwirkt. (Daher ist die Abwesenheit von  $\text{HNO}_3$  bei der Marshschen Arsenprobe, s. oben, nötig.)

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Arsentrioxyd,	$\text{As}_2\text{O}_3$ .	{ Arsenige Säure,	$\text{H}_3\text{AsO}_3$ .
		{ Metarsenige Säure,	$\text{HAsO}_2$ .
Arsenpentoxyd,	$\text{As}_2\text{O}_5$ .	{ Orthoarsensäure,	$\text{H}_2\text{AsO}_4$ .
		{ Metarsensäure,	$\text{HAsO}_3$ .
		{ Pyroarsensäure,	$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ .

Arsentetroxyd,  $\text{As}_2\text{O}_4$ .

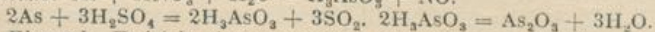
**Arsentrioxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{O}^-\text{As}^+\text{O}^-\text{As}^+\text{O}$ . Arsenigsäureanhydrid, Arsenik, Arsenicum album (Arsenigesäure des Haudels).

*Vork.* Als Arsenikblüte (Arsenolith) in regul. Oktaedern, als Claudetit in monoklinen Prismen; gelöst in versch. Mineralwässern (s. S. 183).

*Darst.* 1. Beim Rösten von Arsen, ferner als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze bei Luftzutritt: z. B.  $2\text{FeAsS} + 10\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , wobei der Arsendampf in gemauerten Kanälen rasch abgekühlt wird u. sich dann als weißes, aus regulären Oktaedern bestehendes Pulver (Giftmehl, weißer Arsenik, Hüttenrauch) verdichtet.

Zur Reinigung wird  $\text{As}_2\text{O}_3$  in eisernen Zylindern nochmals verdampft (sublimiert), wobei sich der Dampf langsam abkühlt u. dann als durchsichtige amorphe Masse (Arsenglas) erstarrt.

2. Beim Kochen von Arsen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder verd.  $\text{HNO}_3$  entsteht eine Lös. von arseniger Säure, welche beim Verdampfen reguläres Arsentrioxyd hinterläßt:  $\text{As} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}$ .



*Eigensch.* Es ist in einer amorphen, monoklinen u. regulären Modif. bekannt, die bei  $280^\circ$  verdampfen ohne zu schmelzen (S. 54); bei  $800^\circ$  entspricht das spezif. Gew. des Dampfes der Formel  $\text{As}_4\text{O}_6$ , über  $1800^\circ$  der Formel  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Läßt man die Dämpfe rasch abkühlen, so bilden sie ein Pulver der regulären Form, läßt man die Dämpfe langsam abkühlen, so bilden sie amorphe Massen, läßt man die Dämpfe nur bis zu ihrem Erstarrungspunkt abkühlen so bilden sie ein Pulver der monoklinen Form; alle drei Modif. lösen sich in W. oder HCl u. scheiden sich aus dieser Lös. stets in der regulären Modif. ab; unter Druck (im verschlossenen Rohr) erhitzt schmelzen sie u. erstarren beim Erkalten in der amorphen Modif.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen sie sich zu Arsensulfat,  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Kocht man die Lös. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in konz. HCl, so entweicht alles  $\text{As}_2\text{O}_3$ .



als Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$  (quant. Best. von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ); festes  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird durch Erhitzen mit Kohle, Kaliumcyanid, manchen Metallen, zu Arsen reduziert u. ebenso in Lös. durch Stannochlorid; andererseits wirkt es in wäss. Lös. (als  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  durch sein Bestreben in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  überzugehen, reduzierend; durch Halogene (s. unten),  $\text{HNO}_3$  (S. 201<sub>2</sub>), usw. wird es leicht zu  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  oxydiert.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd,  $\text{Fe(OH)}_3$  dient als Gegenmittel bei Vergiftungen mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ , da es dieses adsorbiert (S. 74).

Amorphes Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 3,7, bleibt bei Ausschluß von Wasserspuren unverändert; beim Liegen an der Luft wird es immer mehr undurchsichtig, porzellanartig, indem es in die reguläre Modif. übergeht; bei  $100^\circ$  tritt diese Umwandlung sofort ein.

Reguläres Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 3,69, heißt gereinigt fälschlich arsenige Säure, \*Acidum arsenicosum.

Monoklines Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 4,0, geht beim Aufbewahren in die reguläre Modif. über.

**Arsenige Säure**,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , ist nur in wäss. Lös. bekannt, die schwach sauer reagiert:  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HOH} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$  (s.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind, außer Alkaliarseniten, unl. im W.; Silbernitratlös. fällt aus deren Lös. gelbes Silberarsenit,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , Cuprisalzlös. grünes Cupriarsenit,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ , beide leichtl. in  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NH}_3$ .

**Metarsenige Säure**,  $\text{HASO}_2$ , ist frei nicht bekannt, aber Salze derselben.

**Arsenpentoxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Arsensäureanhydrid, erhält man durch schwaches Glühen der Arsensäure als glasige amorphe Masse; beim Kochen mit konz.  $\text{HCl}$  bildet es flüchtiges Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$ , u. Chlor, da zuerst entst.  $\text{AsCl}_3$  sofort zerfällt:  $\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{AsCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; W. löst es zu Orthoarsensäure:  $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

**Arsentetroxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_4$ . Arsenpentoxyd schmilzt bei stärkerem Glühen unter O-Abgabe zu einer zähen, gelben Flüss., die aus  $\text{As}_2\text{O}_4$  besteht, u. erkaltet amorph, glasartig u. farblos wird; bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt es in  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$  (oxydierende Eigensch. von  $\text{As}_2\text{O}_5$  bzw. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ).

**Orthoarsensäure**,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Arsensäure, Acidum arsenicum, entsteht durch Oxydation von  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Prozeß S. 201<sub>2</sub>) oder von As mit konz.  $\text{HNO}_3$ :  $3\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}$ .

Beim Verdunsten der so erhaltenen Lös. scheidet sie sich in rhombischen Krist.  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , ab, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden u. beim weiter zunehmenden Erhitzen Pyro- u. Metarsensäure, dann  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_4$  u.  $\text{As}_2\text{O}_3$  bilden (s. oben u. unten).

$\text{H}_3\text{AsO}_4$  wirkt oxydierend u. macht daher aus angesäuerten Lös. der Jodide Jod frei, z. B.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ , während in neutralen Lös. arsenige Säure durch Jodlös. oxydiert wird, z. B.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ}$  (Maßanalytische Best. von  $\text{As}_2\text{O}_3$ , s. S. 49).

Arsenate oder Salze der Orthoarsensäure sind den Orthophosphaten ganz ähnlich u. isomorph. Sie entstehen durch Oxydation der Arsenite in wäss. Lös. (s. S. 184); Silbernitrat fällt aus den lösl. Salzen rotbraunes Silberarsenat,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  u.  $\text{HNO}_3$ ; mit Ammoniummolybdat beim Erwärmen, ferner mit ammoniakalischer Magnesiumsalzlös., entstehen den Phosphaten analog gefärbte u. zusammengesetzte Fällungen.

**Pyroarsensäure**,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , erhält man durch Erhitzen der Arsensäure auf  $180^\circ$ :  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  in glänz. Kristallen.

**Metarsensäure**,  $\text{HASO}_3$ , erhält man durch Erhitzen von Ortho- oder Pyroarsensäure auf  $200^\circ$  in kristallin. Massen. Beim Lösen in W. gehen beide Säuren rasch wieder in Orthoarsensäure über; Salze beider Säuren entstehen aus den betr. Orthoarsenaten analog wie die betr. Phosphate (S. 214).

### c. Verbindungen mit Schwefel.

Man kennt drei Verbindungen, welche, wie die Sulfide des P, durch Zusammenschmelzen der entspr. Gewichtsmengen As u. S entstehen.

**Arsendisulfid**.  $\text{As}_2\text{S}_2$  bildet als das Mineral Realgar (Rauschrot) rubin-



rote Krist., künstlich dargestellt dunkelrote, schmelzbare, amorphe Massen (rotes Arsenglas), unl. in W. u. Säuren, die zu weißem Signalfeuer u. gepulvert als Farbe dienen.

**Arsentrisulfid**, Arsensulfür,  $As_2S_3$ , findet sich als Auriopigment (Rauschgelb) in gelben kristallin. Massen u. dient als Farbe (Königsgelb).

Als gelbes, amorphes Pulver erhält man es beim Einleiten von  $H_2S$  in die mit  $HCl$  versetzte Lös. der arsenigen Säure oder Arsenite;  $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HOH$ , bzw. auch der Arsensäure u. Arsenate (s. unten); es ist unl. in W. u.  $HCl$ , lösl. in  $NH_3$ , Alkalilauge, Alkalikarbonaten, Alkalisulfiden (s. unten), lösl. in  $HNO_3$  oder Königsw. zu  $H_3AsO_3$  u.  $H_3AsO_4$ .

Lös. der arsenigen Säure oder Arsenite werden bei Abwesenheit starker Säuren durch  $H_2S$  nur gelb gefärbt, da gelöstes, kolloides  $As_2S_3$  entsteht.

**Arsenpentasulfid**, Arsensulfid,  $As_2S_5$ . Durch Einleiten von  $H_2S$  in Kaliumarsenatlös. entsteht gelöstes Kaliumsulfarsenat,  $K_3AsS_4$  (s. unten), woraus  $HCl$  hellgelbes, amorphes Arsenpentasulfid fällt;  $K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O$ .  $2K_3AsS_4 + 6HCl = 6KCl + 3H_2S + As_2S_5$ .

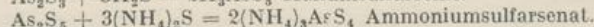
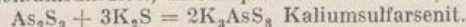
Leitet man  $H_2S$  in eine angesäuerte Lös. freier Arsensäure oder der Arsenate, so fällt allmählich, rascher beim Erhitzen ein Gemenge von  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  u. Schwefel; unter best. Bedingungen jedoch  $As_2S_5$ , das sich gegen Lösungsmittel wie  $As_2S_3$  verhält (s. unten Erk. 2).

**Arsensulfosäuren**. Wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existieren auch den sauerstoffhaltigen Arsensalzen entspr. schwefelhaltige Arsensalze, die Arsensulfosalze, welche sich ableiten von den frei unbekanntem

Thio-, Schwefel oder Sulfarsenige Säure,  $H_3AsS_4$  u.

Thio-, Schwefel oder Sulfarsensäure,  $H_3AsS_4$ .

Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entspr. Sulfide in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös., Abdampfen der Lös. usw., z. B.:



Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von  $As_2S_3$  bzw.  $As_2S_5$ . Ähnliche kompl. Sulfosalze bilden Antimon, Zinn, Gold, Platin, Iridium, Molybdän (S. 221).

#### d. Erkennung der Arsenverbindungen.

1. Charakt. ist der knoblauchartige Geruch des As beim Verbrennen, den auch seine Verb. beim Glühen mit Soda auf Kohle geben.

2. Aus der mit Säure versetzten Lös. der arsenigen Säure u. Arsenite fällt  $H_2S$  sofort, aus denen der Arsensäure u. Arsenate erst nach längerem Einleiten, gelbes Arsentrisulfid,  $As_2S_3$  (s. dieses), lösl. in Alkali- u. Ammoniumsulfiden, durch seine Unlöslichkeit in heißer  $HCl$  u. Löslichkeit in  $NH_3$  von anderen gelben Sulfiden ( $SnS_2$ ,  $CdS$ ) unterscheidbar.

3. Alle Arsenverb. scheiden, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Alkalikarbonat u. Alkalicyanid erhitzt, As ab, welches sich in dem kälteren Teile der Röhre als Arsen Spiegel (S. 215) absetzt.

4. Arsen u. seine Verb. (außer Arsensulfide) lassen sich selbst in Spuren durch Überführen in  $AsH_3$  u. Zerlegen desselben durch Erhitzen nachweisen (Marshsche Arsenprobe).

Mit Natriumformicat erhitzt (S. 215<sub>3</sub>) geben alle Arsenverb.  $AsH_3$ .

5. Stannochlorid, in einer mit  $HCl$ -Gas gesätt., konz.  $HCl$  gelöst (Solutio Stanni chlorati) gibt mit der salzsauren Lös. arsenhaltiger Verb. (bei Abwesenheit von Salpetersäure), braune Fällung von feinverteiltem metallischem Arsen, bzw. Braunfärbung der Lös. (Bettendorfsche Arsenprobe):  $3SnCl_2 + 6HCl + As_2O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O + 2As$ .

6. Gutzeitsche Arsenprobe mit Silbernitratlös. s. S. 216.

7. Biologischer Arsennachweis durch Schimmelpilze s. S. 215<sub>1</sub>.



#### 4. Antimon oder Stibium.

Atomgewicht 120,2 = Sb. Entdeckt v. Basilius Valentinus 1650.

*Vork.* Selten gediegen, meist als Grauspießglanz  $Sb_2S_3$  (Antimonglanz).

Ferner als Antimonblüte (Weißspießglanz),  $Sb_2O_3$ , als Senarmontit. u. Valentinit.  $Sb_2O_3$ , als Rotspießglanz,  $Sb_2OS_2$ , Antimonoerker,  $Sb_2O_4$ , dann als Sulfid in den Bournoniten, Rotgüldig- u. Fahlerzen (S. 221).

*Darst.* 1. Aus Grauspießglanz durch Schmelzen mit Eisen:  $Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb$ , wobei sich das Sb unter dem FeS absetzt.

2. Durch Rösten von Grauspießglanz, wobei  $Sb_2O_3$  oder  $Sb_2O_4$  hinterbleiben, die dann durch Glühen mit Kohle reduziert werden.

*Eigensch.* Metallähnliche, grobkristallin., silbergraue, spröde Massen vom spezif. Gew. 6,7, bei 630° schm. u. wie As, in Rhomboedern erstarrend, in keinem Lösungsmittel unverändert lösl. Es siedet bei 1450°, verändert sich an der Luft bei gew. Temp. nicht, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu weißem, geruchlosem Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ , das weiter erhitzt Antimon-tetroxyd  $Sb_2O_4$ , bildet. Die Mol. des Antimons bestehen bei dessen Siedepunkt aus 2 u. 3 Atomen, bei höherer Temp. jedoch nur aus 2 Atomen.

In verd. HCl u. verd.  $H_2SO_4$  ist es nahezu unl., in kochender, konz. HCl löst es sich zu Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , in heißer, konz.  $H_2SO_4$  zu Antimonsulfat:  $2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$ .

$HNO_3$  oxydiert es je nach Konz. zu Antimontrioxyd:  $2Sb + 2HNO_3 = Sb_2O_3 + H_2O + 2NO$ , oder zu Orthoantimonsäure:  $Sb + 3HNO_3 = H_3SbO_4 + NO + 2NO_2$ , beide unl. in  $HNO_3$ .

Königsw. löst es je nach der Dauer der Einw. zu Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , oder Antimonpentachlorid,  $SbCl_5$ .

Mit nasz. H bildet es gasförmigen Antimonwasserstoff,  $SbH_3$ , der erhitzt Flecken u. Spiegel liefert, die sich von den aus  $AsH_3$  entstehenden leicht unterscheiden lassen (s. unten).

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen zu krist. Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , oder zu flüss. Antimonpentachlorid,  $SbCl_5$ , mit Schwefel zu krist. grauem oder amorphem, roten Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , mit Arsen u. mit Metallen zu Antimoniden, die Bestandteile wichtiger Legierungen sind, z. B. von Lettern- u. Hartblei, Britanniametall.

**Schwarzes Antimon** entsteht beim Erhitzen von  $SbH_3$ , ferner aus gelbem Sb (s. unten) u. durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gew. Sb durch flüss. Luft; es ist amorph u. geht erwärmt in gew. Sb über.

Durch Elektrolyse einer konz. Lös. von  $SbCl_3$  in HCl erhält man an der Kathode eine Fällung, die eine feste Lös. von schwarzem Sb in  $SbCl_3$  (sog. explosives Antimon) ist u. leicht unter Explosion in gew. Sb übergeht.

**Gelbes Antimon** entsteht in Krist. beim Einleiten von O in flüss.  $SbH_3$  unterhalb  $-90^\circ$  u. geht oberhalb dieser Temp. oder am Lichte sofort in schwarzes Antimon über; es ist wie gelber P lösl. in Schwefelkohlenstoff.

##### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Antimonwasserstoff**,  $SbH_3$ . *Darst.* Diese einzige bekannte Verb. von Sb mit H wird wie  $AsH_3$  (aber nicht mit Natriumformicat) erhalten.

*Eigensch.* Giftiges neutrales Gas, charakt. riechend, bei  $-18^\circ$  flüss., bei  $-88^\circ$  kristallin., entzündet zu W. u.  $Sb_2O_3$  verbrennend. Aus den Lös. der Salze vieler Metalle fällt es diese als Antimonide (s. oben); erhitzt oder entzündet scheiden sich aus  $SbH_3$  Antimonspiegel oder Antimonflecken ab.

Dieselben unterscheiden sich von denen des As folgendermaßen:



Antimonspiegel entstehen vor u. hinter der erhitzten Stelle, sind wenig glänzend, schwarz, schwerer flüchtig u. schmelzen, bevor sie verflüchtigen.

Antimonflecken sind im Gegensatz zu Arsenflecken, matt schwarz, unl. in Natriumhypochloritlös. u. geben, nach Oxydieren mit  $\text{HNO}_3$ , u. Neutralisieren durch  $\text{NH}_3$ , mit Silbernitratlös. schwarzes Silberantimonid,  $\text{SbAg}_2$ .

In konz. oder verd. Silbernitratlös. geleitet, fällt  $\text{SbH}_3$ , das Sb als  $\text{SbAg}_2$  aus u. schwärzt daher auch als Gas mit Silbernitratlös. befeuchtetes Papier.

#### b. Verbindungen mit Halogenen.

Diese werden wie die entspr. Phosphorverb. dargestellt; sie bilden mit Metallchloriden krist. komplexe Salze (S. 154), welche auch als Beizen in der Färberei Anw. finden, z. B.  $3 \text{NaF} + \text{SbF}_3 = \text{Na}_3\text{SbF}_6$  als Antimonsalz.

**Antimontrichlorid**,  $\text{SbCl}_3$ , Antimonchlorür. *Darst.* Durch Lösen von Antimonoxyd oder Antimonsulfid in Salzsäure:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ ; hierauf wird destilliert, wobei zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  sowie der Überschuß an  $\text{HCl}$  u. zuletzt das  $\text{SbCl}_3$  übergeht u. kristallinisch erstarrt.

*Eigensch.* Rauchende, ätzende Masse, welche bei  $73^\circ$  schmilzt, bei  $223^\circ$  siedet u. an feuchter Luft zu einer weichen Masse zerfließt (Antimonbutter).

In Alkalichloridlös. löst es sich zu komplexen Salzen, z. B. zu  $\text{Na}_3\text{SbCl}_6$ ; diese Lös. bilden auf Eisen festhaftende, rostschützende Niederschläge (Brünieren des Eisens).

In wenig W. u. in  $\text{HCl}$  ist es lösl. (Liquor Stibii chlorati); verdünnt man diese Lös. mit viel W., so fällt weißes Antimontrioxyd:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ; mit weniger W. entsteht kristallin. Niederschlag von

**Antimonoxychlorid**,  $\text{SbOCl}$ , Algarotpulver, als kristallin. Niederschlag, der je nach der Darst. versch. Mengen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ;  $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ .

**Antimonpentachlorid**,  $\text{SbCl}_5$ , Antimonchlorid, entsteht durch Einw. von  $\text{Cl}$  auf  $\text{SbCl}_3$  als gelbliche, rauchende, bei  $-6^\circ$  krist. Flüss., welche mit wenig W. krist. erstarrt, mit mehr W. aber Ortho- oder Pyroantimonsäure (s. S. 190) abscheidet. Erhitzt zerfällt es leicht:  $\text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$

#### c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Antimontrioxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ .	{ Orthoantimonige Säure, $\text{H}_3\text{SbO}_3$ .
		{ Metantimonige Säure, $\text{HSbO}_2$ .
Antimonpentoxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_5$ .	{ Orthoantimonsäure, $\text{H}_3\text{SbO}_4$ .
		{ Metantimonsäure, $\text{HSbO}_3$ .
Antimontetroxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_4$ .	{ Pyroantimonsäure, $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

**Antimontrioxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Mol.-Gew.  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ), Antimonigsäureanhydrid, findet sich in rhomb. Prismen als Valentinit (Weißspießglanz, Antimonblüte), in regulären Oktaedern als Senarmonit. Es fällt beim Versetzen der Lös. von  $\text{SbCl}_3$  mit viel W., ferner entsteht es beim Verbrennen von Sb oder Behandeln desselben mit verd.  $\text{HNO}_3$  (s. S. 188), sowie beim vorsichtigen Erhitzen der antimonigen u. metantimonigen Säure als weißes, neutrales, meist kristallin. Pulver, bei Luftabschluß unverändert schmelzbar u. sublimierbar (s. Antimontetroxyd); es bildet die Malerfarbe Bleiweißersatz.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  u. die ihm entspr. beiden antimonigen Säuren lösen sich in überschüssigen Alkalihydroxyden zu metantimonigsäuren Salzen, z. B.  $\text{NaSbO}_2$ ; die Lös. zerfallen beim Abdampfen unter Abscheidung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; gegen Säuren verhalten sie sich wie Basen, lösen sich in  $\text{HCl}$  zu Antimontrichlorid, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Antimonsulfat,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2$ , in  $\text{HNO}_3$  sind sie fast unl.

**Orthoantimonige Säure**,  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ , wird als weißes Pulver durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus einer Lös. von Brechweinstein (s. unten) abgeschieden.

**Metantimonige Säure**,  $\text{HSbO}_2$ , entsteht aus  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  durch Erwärmen, sowie beim Versetzen von kalter Antimontrichloridlös. mit Alkalikarbonat als weißes Pulver:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSbO}_2 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$ .

Die in der metantimonigen Säure,  $\text{SbO}(\text{OH})$ , enthaltene einwertige Gruppe



SbO, (Antimonyl), kann H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzen, z. B. im Antimonylsulfat,  $(SbO)_2SO_4$ , u. im Brechweinstein,  $C_4H_4K(SbO)_6$ .

**Antimonpentoxyd**,  $Sb_2O_5$ , Antimonsäureanhydrid, entsteht beim Erhitzen der Antimonsäuren auf  $300^\circ$  (s.  $Sb_2O_4$ ) als unschmelzbares, amorphes, gelbes Pulver.  $Sb_2O_5$  u. die ihm entspr. drei Antimonsäuren sind unl. in W. u.  $HNO_3$ , lösl. in  $HCl$  zu  $SbCl_5$ , lösl. in Alkallauge zu den betr. antimonsauren Salzen oder Antimonaten, z. B.  $Sb_2O_5 + 6KOH = 2K_3SbO_4 + 3H_2O$ , die sich beim Abdampfen der Lös. leicht zersetzen.

**Orthoantimonsäure**,  $H_3SbO_4$ , ist einbasig u. bildet sich beim Erwärmen von Sb mit konz.  $HNO_3$  (S. 188) oder beim Eintropfen von Antimonpentachlorid in kaltes W.:  $SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$ , u. scheidet sich durch Säuren aus den Lös. der Antimonate (s.  $Sb_2O_5$ ) als weißes Pulver ab.

**Pyroantimonsäure**,  $H_4Sb_2O_7$ , entsteht aus  $H_3SbO_4$  beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , sowie beim Mischen von  $SbCl_5$  mit kochendem W.:  $2SbCl_5 + 7H_2O + H_4Sb_2O_7 + 10HCl$ , als weißes Pulver. Von ihren Salzen ist sekundäres Kaliumpyroantimonat,  $K_2H_2Sb_2O_7$ , als Reagens auf Natriumverb. wichtig.

**Metantimonsäure**,  $HSbO_3$ , entsteht aus Ortho- oder Pyroantimonsäure beim Erhitzen auf  $200^\circ$  als weißes Pulver.

Eigensch. der drei Antimonsäuren s. oben Antimontrioxyd.

**Antimontetroxyd**,  $Sb_2O_4$ , auch als metantimonsaures Antimonyl,  $(SbO)SbO_2$ , betrachtet, entsteht, wenn irgendeine Sauerstoffverb. des Antimons an der Luft auf etwa  $800^\circ$  erhitzt wird. Es ist ein weißes, in der Hitze gelb werdendes, weder schmelzbares, noch flüchtiges, amorphes Pulver, unl. in W., lösl. in Alkalkalien,  $HCl$ , konz.  $H_2SO_4$  zu denselben Verb. wie  $Sb_2O_3$ .

#### d. Verbindungen mit Schwefel.

**Antimontrisulfid**,  $Sb_2S_3$ , Schwefelantimon, kommt in grauen, spießigen, rhombischen Krist. oder kristallin. Massen (Grauspießglanz, Antimonit, Antimonglanz) vor u. heißt, durch Ausschmelzen gereinigt, \*Sibium sulfuratum nigrum, Antimonium crudum; es ist ein Bestandteil mancher Mineralien (s. unten), ist leicht schmelzbar u. bei hoher Temp. flüchtig; beim starken Erhitzen verbrennt es zu  $Sb_2O_3 + 3SO_2$ .

Amorph erhält man es durch Einleiten von  $H_2S$  in Antimontrichloridlös.:  $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$ , als orangerotes Pulver, beim Erhitzen unter Luftabschluß in die gew. Modif. übergehend. Es ist lösl. in konz. Säuren zu Antimonosalzen u. in Alkalisulfiden zu Sulfosalzen (s. unten).

**Antimonoxysulfid**,  $Sb_2OS_2$ , findet sich als Rotspießglanz, entsteht durch Schmelzen von Grauspießglanz bei geringem Luftzutritt als braune, glasartige Masse (Spießglangzglas), als Farbe (Antimonzinnober) dienend.

**Antimonpentasulfid**,  $Sb_2S_5$ , Goldschwefel, \*Sibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii, wird durch Einleiten von  $H_2S$  in eine saure Lös. des Antimonpentachlorids erhalten:  $2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$ , oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat,  $Na_3SbS_4$  (s. dieses), mit verd. Säuren:  $2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + 3H_2S + Sb_2S_5$ .

Es ist ein orangerotes, amorphes Pulver, erhitzt in graues  $Sb_2S_3 + 2S$  zerfallend; gegen Alkalisulfide oder Säuren verhält es sich wie  $Sb_2S_3$ . Es dient auch zum Vulkanisieren u. Rotfärben von Kautschukwaren.

**Antimonsulfosäuren**. Wie die Sulfide des As lösen sich auch die Sulfide des Sb in Alkalisulfiden u. bilden so durch Verdunsten der Lös. abcheidbare Verb., welche sich ableiten von den beiden frei unbekanntenen Säuren

Thio-, Schwefel- oder Sulfantimonige Säure,  $H_3SbS_3$ , u.

Thio-, Schwefel- oder Sulfantimonsäure,  $H_4SbS_4$ .

Antimonsulfosalze werden durch Säuren unter Abscheidung von  $Sb_2S_3$ , bzw.  $Sb_2S_5$  zersetzt; solche Salze sind die Mineralien Rotgüldigerz,

$I$   $II$   $II$   
 $Ag_2SbS_3$ , Bournonit,  $(PbCu)SbS_3$ , ferner die Fahlerze,  $M_4Sb_2S_7$  (=  $Sb_2S_3$

$II$   $II$   $I$   $I$   $II$   $II$   $II$   
 $+ 4MS$ , worin  $M = Cu$ , teilweise =  $Ag$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Hg$ ).



**e. Erkennung der Antimonverbindungen.**

1. Durch die beim Erhitzen des Antimonwasserstoffs sich abscheidenden Antimonspiegel u. Antimonflecken (S. 221).

2. Antimonosalze werden durch W. zerlegt, daher fällt dieses aus ihren Lös. weiße Niederschläge von basischen Antimonosalzen, welche in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von basischen Wismutsalzen.)

3. Aus den Lös. der Antimonverb., fällt  $H_2S$  orangefarbenes Antimontrisulfid oder Antimonpentasulfid, beide unl. in  $HCl$ , lösl. in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös. (s. oben), u. aus diesen Lös. durch Säuren wieder als orangefarbenes  $Sb_2S_5$  ausgeschieden werdend.

4. Bringt man die gelöste Verb. mit einem Zinkstückchen u.  $HCl$  auf Platinblech, so entsteht darauf ein schwarzer Fleck von  $Sb$ , welcher sich, im Gegensatz zu anderen Metallflecken, nicht abspülen läßt.

*Elemente der Argongruppe.**Argon. Helium. Krypton. Neon. Xenon. Emanium.*

Alle sind gasförmig, farb-, geruch- u. geschmacklos, außer Argon fast unl. in W. u. chem. so indifferent, daß keine Verb. derselben bekannt ist, weshalb sie auch Edelgase (im Vergleich mit den Edelmetallen) heißen u. nur durch ihre charakt. Spektren erkennbar sind.

Argon ist in der Luft zu 0,9 Volumproz. enthalten, die vier folgenden Elemente zusammen nur zu 0,009 Volumproz.; Emanium (Niton) kommt überall in Spuren vor, wo Radium anwesend ist; ihm schließt sich als Isotope die wenig gekannte Thor- u. Actiniumemanation an (S. 24).

Aus ihrer Wärmekapazität (S. 69) ergibt sich, daß ihre Mol nur aus einem Atom bestehen, also Mol.-Gew. = Atomgewicht ist.

Die fünf ersten Elemente schließen sich insofern der Stickstoffgruppe an, als sie den freien N der Luft stets begleiten u. in manchen Mineralien (außer Neon u. Xenon) zugleich mit N adsorbiert enthalten sind, aus denen sie mit diesem beim Erhitzen im Vakuum ausgetrieben werden.

Man stellt sie aus Luftstickstoff dar, den man über rotglühendes, Calcium oder Calciumchlorid u. Calciumcarbid leitet, welches nur N bindet; hierauf kühlt man die Gase mit flüss. Luft ab, wobei sich Argon, Krypton, Xenon verflüssigen u. zugleich das Neon u. Helium gelöst enthalten.

Entfernt man das Gefäß mit den verflüssigten Gasen aus der flüss. Luft, so vergast zuerst Neon u. Helium mit viel Argon, dann der Rest des Argons, aber Krypton u. Xenon bleiben noch flüssig, worauf Krypton zuerst vergast. Wiederholt man diese frakt. Dest. öfters, so kann man Argon, Krypton u. Xenon voneinander u. vom Neon u. Helium trennen.

Bringt man ein Gemenge der noch lufthaltigen Edelgase mit Holzkohle bei  $-185^\circ$  zusammen, so bindet diese alle Gase außer Helium u. Neon.

**1. Argon.**

Atomgewicht 39,9 = A. Entdeckt von Rayleigh u. Ramsay 1884.

Argon (argos träge) findet sich in der Luft zu 1,2 Gew.-Proz., in geringerer Menge in den Gasen vieler Mineralquellen u. in einigen Mineralien, z. B. im Cleveit, Bröggerit, Uranit. Es wird bei  $-187^\circ$  flüss., krist. bei  $-190^\circ$ , ist lösl. in 25 T. W.; das charakt. Spektrum besteht aus blauen, roten u. grünen Linien. Es dient wie Stickstoff zum Füllen der Halbwattglühlampen.



**2. Helium.**

Atomgewicht 4 = He. Entdeckt von Ramsay 1895.

Helium findet sich in Spuren in der Luft, in den Kalisalzlagern, in den Gasen vieler Mineralquellen, in etwas größerer Menge in einigen seltenen Erzen, welche Vanadin, Tantal, Niob, Thor, Yttrium, Uran enthalten, so namentlich in Cleveit, Euxenit, Fergusonit, Monazit, Äschynit. Es spaltet sich beim Selbsterfall aller Radioelemente aus deren Emanation ab (S. 141).

In größter Menge findet es sich in der Atmosphäre der Fixsterne u. der Sonne (helios Sonne) u. von etwa 100 Kilom. Höhe an in der Erdatm., die dort nur noch aus Helium u. Wasserstoff besteht.

In den Naturgasen von Dexter in Amerika ist es zu 1,8 Proz. enthalten u. wird daraus im großen gewonnen zum Füllen von Luftschiffen an Stelle des brennbaren u. mit Luft explodierenden Wasserstoffs.

Es wird bei  $-268^{\circ}$  flüssig (fest ist es unbekannt), hat dann das spez. Gew. 0,15 u. ist die leichteste bekannte Flüss., die beim teilweisen Vergasen im Vakuum die niedrigste bekannte Temp. von  $-271,8$  annimmt.

Das charakt. Spektrum besteht aus hellen Linien, von denen die wichtigste im Gelb rechts von der Natriumlinie liegt. Es dient zum Füllen von Gas-thermometern an Stelle von Luft zum Messen von Temp. unter  $180^{\circ}$ .

**3. Neon.**

Atomgewicht  
20,2 = Ne.

**4. Krypton.**

Atomgewicht  
82,9 = Kr.

**5. Xenon.**

Atomgewicht  
130,2 = X.

Entdeckt von Rayleigh u. Ramsay 1894.

Neon (neos neu), in Spuren in der Luft, den Kalisalzlagern, einigen Mineralquellen u. Mineralien, wird bei  $-243^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-250^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum aus vielen, namentlich orangen Linien. Es dient zum Füllen von drahtlosen elekt. Glühlampen, die orangerote Strahlen aussenden u. die geringste elekt. Energie erfordern.

Krypton (kryptos verborgen) in Spuren in der Luft, bei  $-152^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-169^{\circ}$ . Sein Spektrum hat charakt. Linien im Gelb u. Grün.

Xenon (xenos fremd), in Spuren in der Luft, bei  $-109^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-140^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum von 3 roten u. 5 blauen Linien.

**6. Emanium oder Niton.**

Atomgewicht 222,0 = Em. Entdeckt von Rutherford u. Soddy 1902.

Das Radium sendet neben Becquerelstrahlen dieses chem. inakt. Radioelement als Gas aus; es wird bei  $-65^{\circ}$  flüssig, krist. bei  $-71^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum, welches allmählich in das des Heliums übergeht, d. h. Niton ist ein Zerfallsprodukt (Metabol) des Radiums u. zerfällt selbst weiter in Helium u. das unbeständige Radioelement Radium A (S. 142).

**Das Element Bor und seine Verbindungen.**

Bor tritt fast nur dreiwertig auf u. gehört nach seiner Stellung im periodischen System zur Aluminiumgruppe; hingegen zeigen die meisten Borverb. große Ähnlichkeit mit den entspr. Siliciumverb. u. in seinen H-Verb. ist es dem Kohlenstoff ähnlich u. tritt darin wie dieser nur vierwertig auf.

**Bor.**

Atomgewicht 11 = B. Entdeckt von H. Davy 1808.

Vork. 1. Nur gebunden als Orthoborsäure,  $H_3BO_3$  (S. 224), namentlich in den Wasserdämpfen, welche in den Küstengebieten von Toscana ausströmen u. durch deren Verdichtung u. Eindampfen der erhaltenen Lös. gewonnen wird.



2. In den Salzen der Tetraborsäure,  $H_2B_4O_7$ , den Tetraboraten, z. B. im Borax,  $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ , der als Tinkal u. gelöst in einigen Seen Kaliforniens u. Tibets vorkommt. Tetraborate des Calciums u. Magnesiums finden sich in den Abraumsalzen u. geringe Mengen in vielen Pflanzen.

*Darst.* Amorphes Bor wird erhalten durch Glühen von Bortrioxyd mit Magnesium:  $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$ ; durch HCl wird das MgO entfernt.

Rein wird es erhalten durch Reduktion von Bortrichlorid,  $BCl_3$  (Darst. s. unten) mit H im elekt. Lichtbogen.

Krist. Bor entsteht durch Glühen von amorphem Bor oder Bortrioxyd mit Aluminium:  $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$ ; das Bor löst sich im Al auf u. krist. beim Erkalten aus; durch Lösen in HCl wird das Al entfernt.

*Eigensch.* Krist. Bor bildet dunkle, metallglänzende, quadratische Krist. von 2,6 spez. Gew., fast von Diamanthärte, bei 2500° schm.; nur bei sehr hohen Temp. wird es von Halogenen,  $HNO_3$ , schmelzenden Alkalihydroxyden angegriffen.

Amorphes Bor ist ein braunes Pulver vom spez. Gew. 2,45, an der Luft geglüht zu Bortrioxyd verbrennend.

Beim Erhitzen mit Halogenen bildet es Borhalide, z. B.  $BF_3$  u.  $BCl_3$ , den Siliciumhaliden ähnlich u. wie diese darstellbar u. durch W. zersetzbar; z. B.  $4BF_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HBF_4$  (Borfluorwasserstoffsäure).

Mit N erhitzt entsteht Bornitrid, BN, das mit W.  $NH_3 + H_3BO_3$  bildet, mit S Borsulfid,  $B_2S_3$ , das W. in  $3H_2S + 2H_3BO_3$  zerlegt; mit Kohlenstoff gibt es im elekt. Ofen diamanthartes Borearbid,  $B_6C$ .

Mit vielen Metallen bildet es bei höherer Temp. Boride, z. B. Ferriborid, FeB, Magnesiumborid,  $Mg_3B_2$ ; manche Boride leiten sich von einer unbekanntem Borwasserstoffsäure,  $HB_n$ , ab, z. B. Calciumborid,  $Ca(B_3)_2$ .

Es wirkt reduzierend, entfärbt daher Kaliumpermanganatlös., scheidet aus Silbersalzlös. Silber ab, usw.; durch heiße  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$  wird es zu Orthoborsäure oxydiert:  $2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2$ ; beim Kochen mit Ätzalkalilös. löst es sich zu Alkalimetaborat:  $2KOH + 2B + 2H_2O = 2KBO_2 + 6H$ ; W. zersetzt es bei Rotglut:  $3HOH + B = H_3BO_3 + 3H$ .

**Borwasserstoff**,  $B_2H_6$  u.  $B_4H_{10}$ , haben die Struktur der ges. K. W. (der Alkane  $C_2H_6$  u.  $C_4H_{10}$ ), heißen daher Borane u. entstehen durch HCl auf Magnesiumborid (s. oben); Diboran,  $B_2H_6$ , siedet bei  $-88^\circ$  u. wird von W. zersetzt; Tetraboran,  $C_4H_{10}$ , siedet bei  $17^\circ$  u. zerfällt bald, wobei neben Diboran auch unges. flüss., selbstentzündliches Hexaboran,  $B_6O_{10}$  entsteht, dessen Gegenwart auch andere Borane selbstentzündlich macht; beim Erhitzen von Hexaboran entsteht krist.  $B_{10}H_{14}$ ; Borane riechen meistens widerlich u. bilden mit Alkalilauge Hypoborate, die sich von der unbekanntem Säure  $HO^+BH_n$  ableiten.

**Bortrioxyd**, Borsäureanhydrid,  $B_2O_3$ , erhält man durch Glühen der Borsäuren als schmelzbare, amorphe, hygroskopische Masse, die sich in W. zu Metaborssäure löst, die in der Lös. allmählich in Orthoborsäure übergeht.

**Orthoborsäure**,  $H_3BO_3$  oder  $B(OH)_3$ . *Vork.* Frei als das Mineral Sassolin, in geringer Menge im Meerw., in manchen Mineralw. (Wiesbaden, Aachen), in den Obstfrüchten, sowie in den überhitzten Wasserdämpfen (Fumarolen), welche in vulkan. Gegenden aus der Erde strömen.

*Darst.* 1. In Toskana leitet man die ausströmenden Wasserdämpfe in mit W. gefüllte Becken, in denen sie sich dann verdichten; die so erhaltene Lös. wird in flachen Pfannen, welche durch dieselben Wasserdämpfe erhitzt werden, eingedampft, bis die Orthoborsäure auskristallisiert.

2. In Staßfurt zersetzt man heiße ges. Lös. von dort vorkommenden natürlichen Tetraboraten mit HCl, z. B.  $CaB_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = CaCl_2 + 4H_3BO_3$ , worauf beim Erkalten Orthoborsäure auskrist.

3. Reine Orthoborsäure, \*Acidum boricum, Acidum boracicum, erhält man aus Natriumtetraboratlös. mit HCl (s. oben 2) oder durch Umkrist. der nach 1. u. 2. erhaltenen Borsäuren.



*Eigensch.* Glänzende, fettig anzufühlende Schuppen, lösl. in 25 T. W., sowie in Wg., beim Kochen der wäss. Lös. mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Bei 107° entsteht Metaborsäure:  $H_2BO_3 = HBO_2 + H_2O$ , bei 140° Tetraborsäure:  $4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O$ , beim Glühen Bortrioxyd,  $B_2O_3$ .

Sie ist eine schwache Säure, aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie in der Hitze auch starke Säuren aus deren Salzen; sie findet auch Anw. zur Darst. best. Glasarten (s. diese).

Borsäure Salze oder Borate. Alle natürlichen Borate leiten sich von der Tetraborsäure (Pyroborsäure) ab, z. B. Tinkal (Borax)  $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ , Boracalit (Kohlemanit)  $CaB_2O_7 + 2H_2O$ , Boracit  $4MgB_4O_7 + 2MgO + MgCl_2$ , Pandemit  $CaB_4O_7 + Ca(BO_2)_2 + 18H_2O$ .

Von der Orthoborsäure sind nur org. Salze dargestellt, die anorg. Orthoborate zerfallen beim Lösen in W. Orthoborsäure u. Tetraborate oder Metaborate.

**Perborsäure**,  $HBO_3$ , Überborsäure, ist nur in ihren Salzen, den Perboraten, bekannt; dieselben entstehen durch Einw. von  $H_2O_2$  auf wäss. Lös. der Tetraborate, worauf sie beim Sättigen der Lös. mit NaCl ausfallen.

Sie sind anscheinend nur Additionsprodukte der Metaborsäure mit  $H_2O_2$ ; z. B. ist Natriumperborat nicht  $NaBO_3 + 4H_2O$ , sondern  $NaBO_2 + H_2O_2 + 3H_2O$ .

Sie sind energische Oxydationsmittel; mit verd. Säuren bilden sie  $H_2O_2$  (s. S. 167, 1), mit konz.  $H_2SO_4$  entwickeln sie ozonhaltigen O, mit vielen org. u. anorg. Katalysatoren entwickeln sie bei Gegenwart von Wasser O, zur Darst. von O für Badezwecke, sowie als Desinfektions-, Wasch- u. Bleichmittel wird Natriumperborat als Persil, Ozet usw. verwendet.

*Erkenn.* 1. Die Lös. der Borsäuren in Wg. u. anderen Alkoholen brennen angezündet mit grüner Flamme (Bild. von Äthylborat).

2. Die wäss. Lös. der Borsäuren färbt Kurkumapapier auch bei Anwesenheit von HCl nach dem Austrocknen rotbraun;  $NH_3$  macht die Färbung schwarzgrün (Basen bräunen feuchtes Kurkumapapier ebenfalls, aber Säuren machen die Bräunung wieder gelb).

3. Alle Borate geben vorerwähnte Reaktionen, wenn man sie zur Bild. freier Borsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure, versetzt.

## Elemente u. Verbindungen der Kohlenstoffgruppe.

### Kohlenstoff. Silicium.

Kohlenstoff bildet über 180000 Verb., in denen er vierwert. u. nur einige Verb., in denen er zwei- u. dreiwert. auftritt. Die C-Verb. werden daher gesondert als organ. Chemie betrachtet, nur die Verb. mit O u. S u. den Metallen aus prakt. Gründen bereits bei den anorg. Verb.

Silicium tritt ebenfalls vorwiegend vierwertig auf, die Eigensch. seiner Verb. weichen meistens von denen des Kohlenstoffs stark ab.

Germanium, Zinn, Blei, Titan, Zirkonium, Cerium, Thorium schließen sich im period. System dem Kohlenstoff u. Silicium an, wie Arsen, Antimon, Wismut, Vanadium usw. dem Stickstoff u. Phosphor; sie zeigen dementspr. zunehmend Metallecharakter u. werden daher erst bei diesem betrachtet; ihre festen Monoxyde sind bereits Basenanhydride u. nur ihre festen Dioxyde (außer denen des Thors u. Cers) sind noch Säureanhydride; ihre Di- u. Tetrachloride sind leicht flüchtig u. meist von W. zerlegbar.

Germanium, Zinn u. Blei bilden mit 4H-Atom gasförmige Verb., wie  $AsH_3$  usw. in der Hitze zerfallend.

### 1. Kohlenstoff oder Carboneum.

Atomgewicht 12 = C. Schon im Altertum bekannt.

Er findet sich frei in drei allotropen Modif., nämlich als Diamant, Graphit u. amorpher Kohlenstoff, welche nur die eine gemeinsame



Eigensch. haben, daß sie alle bei der Verbrennung mit viel O Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) liefern u. in keinem Lösungsmittel unverändert lösl. sind, außer amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen. Diamant wurde 1814 von H. Davy als krist. C erkannt u. zu  $\text{CO}_2$  verbrannt.

Gebunden findet sich C als Bestandteil aller Pflanzen u. Tiere, bzw. von deren brennbaren Lebensprodukten, sowie in den durch langsame Zersetzung der Pflanzen entstandenen Produkten, z. B. im Torf, Petroleum, Erdwachs, Asphalt u. in den fossilen Kohlen (S. 228), ferner im Kohlendioxyd, der Kohlensäure u. in deren Salzen (s. S. 230).

**Diamant.** *Vork.* Namentlich in angeschwemmtem Erdreich vorwiegend in Indien, Brasilien, Südafrika in regulären Rhombendodekaedern oder Oktaedern, mit meist gekrümmten Flächen; der größte gefundene sog. Cullinandiamant wog roh 620 g. In mikroskopischen Krist. in Meteor-eisen, Hochofenschlacken u. Stahlpanzerplatten (s. Darst.).

*Darst.* In mikroskopischen Krist. durch Auflösen amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen bei  $3000^\circ$  u. plötzliches Abkühlen der Masse, wodurch deren Kern einem hohen Druck ausgesetzt wurde.

*Eigensch.* Er hat das spez. Gew. 3,0—3,5, ist im reinen Zustande farblos, geschliffen durchsichtig u. von großem Glanz. Er ist leicht zu pulvern, ist Nichtleiter der Elekt., schlechter Leiter der Wärme u. hat von allen Stoffen das stärkste Lichtbrechungsvermögen u. die größte Härte, so daß er nur mit seinem eigenen Pulver (dem Diamantbord) geschliffen werden kann.

Beiderseits geschliffen heißt er Brillant, mißfarbig usw. dient er zu Glasschneidern, Steinbohrern u. zum Schleifen der Schmuckdiamanten.

Von Chemikalien wird Diamant nicht angegriffen (Diamant von adamas unzerstörbar), nur in O über  $800^\circ$  erhitzt verbrennt er zu Kohlendioxyd; bei O-Abschluß sehr stark erhitzt, geht er oberflächlich in Graphit über. Daß zahlreiche C-Atome die Mol. des Diamants aufbauen, zeigt sein Röntgenbild (S. 59). Das Gew. der Edelsteine drückt man in Karaten (= 0,205 g) aus.

**Graphit** (graphein schreiben), Plumbago, Wasserblei, Reißblei. *Vork.* In grauen, hexagonalen Blättchen, meist in blättrig-kristallin., grauschwarzen, weichen Massen, welche zur Darst. von Bleistiften, Schmelztiegeln, Elektroden, Eisenschwärze (Ofenschwärze), Schmiermitteln dienen.

*Darst.* 1. Durch Lösen amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen, aus dem er sich bei dessen Erkalten in kristallin. Blättchen abscheidet.

2. Im großen für Elektroden (Acheson-Graphit), indem man Anthrazitkoks mit Sand gemischt im elekt. Ofen glüht; es entsteht zuerst Siliciumcarbid,  $\text{SiC}$ , aus dem sich dann das Silicium verflüchtigt.

*Eigensch.* Er hat das spez. Gew. 2,25, leitet Wärme u. Elekt. gut, in O ist er schon gegen  $700^\circ$  zu Kohlendioxyd verbrennbar, durch starke Oxydationsmittel wird er zu fester, gelber Graphitsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$ , oder Mellithsäure,  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$  oxydiert, woraus folgt, daß seine Mol. viele C-Atome enthält (s. Röntgenbild S. 59), andere Chemikalien greifen ihn nicht an.

Zur Bleistiftfabrikation wird er fein gepulvert mit Kaliumchlorat u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt u. nach dem Auswaschen in Stängelchen gepreßt.

Acheson-Graphit findet in kolloider Form, meist in W. (Aquadag) oder Öl (Oildag) gelöst, ausgebreitete Anw. als Schmiermittel.



**Amorpher Kohlenstoff.** *Vork.* Nur unrein als fossile Kohle.

*Darst.* 1. Rein durch Verkohlen von reinem Zucker, worauf der so erhaltene Kohlenstoff zur Entfernung der Mineralstoffe mit  $H_2SO_4$  u. hierauf mit HF gekocht wird; zuletzt wird er im Chlorstrom zur Entfernung des stets vorhandenen H geglüht, gewaschen u. getrocknet.

2. Unrein durch Erhitzen vieler C-Verb. bei Luftabschluß, wobei gasförmige C-Verb. usw. entstehen, u. ein Teil des C, gemengt mit etwa vorhandenen anorg. Bestandteilen, als Ruß usw. zurückbleibt.

Z. B. wird bei der Darst. des Leuchtgases dieses zum Teil durch die glühenden Retortenwände zersetzt u. sein C setzt sich an ihnen als dichte amorphe Schicht ab, (fälschlich Retortengraphit genannt), die namentlich zur Darst. von Elektroden u. Stiften für Bogenlampen dient.

*Eigensch.* Je nach Reinheit bildet er schwarze, lockere Pulver oder graue bis schwarze Massen, vom spez. Gew. 1,5 bis 2,3, die je nach ihrer Dichtigkeit Elekt. u. Wärme mehr oder minder gut leiten.

Er ist geruch- u. geschmacklos, nur lösl. in schmelzenden Metallen, namentlich in schmelz. Eisen; über  $4000^\circ$  zeigt er beginnendes Schmelzen sowie gleichzeitiges Verdampfen u. sein Dampf verdichtet sich als Graphit.

Bei gew. Temp. ist er unveränderlich, von  $300^\circ$  an kann er unter Licht- u. Wärmeentw. zu Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd verbrennen, wobei anorg. Beimengungen als Asche zurückbleiben.

Glühend entzieht er den meisten Oxyden ihren O, u. zersetzt auch W., er ist also bei höherer Temp. ein kräftiges Reduktionsmittel; starke Oxydationsmittel können ihn andererseits zu fester Mellithsäure,  $C_{12}H_6O_{12}$ , bzw. Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ , oxydieren (s. Graphit), konz.  $H_2SO_4$  zu  $CO_2$  (s. S. 173<sub>2</sub>).

Poröser oder feingepulverter C verdichtet auf sich Gase u. scheidet Farbstoffe, Bitterstoffe, Alkaloide und viele Metallsalze aus deren Lös. auf sich ab (s. Adsorption S. 74).

Kolloider C findet als Carcolid u. Karboraffin Anw. in der Med. u. Technik (S. 226).

Trotzdem der C über 180 000 Verb. bildet, die zu einer gesonderten Betrachtung derselben als organ. Verb. zwingen, bildet er direkt nur einfach zusammengesetzte Verb. in verhältnismäßig geringer Anzahl.

Mit H vereinigt er sich direkt bei sehr hoher Temp. nur zu Acetylen  $C_2H_2$ , Methan  $CH_4$ , Äthan  $C_2H_6$ , trotzdem ist die Zahl der indirekt erhaltenen K.W. eine äußerst große; alle Verb. des Kohlenstoffs (außer CO) lassen sich als K. W. betrachten, deren H-Atome ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen vertreten sind (s. org. Chemie).

Mit Halogenen entstehen nur indirekt, durch die Einw. der Halogene auf die K. W., zahlreiche Verb. (s. org. Chemie), mit Fluor vereinigt er sich schon bei gew. Temp. zu gasförmigem Fluorkohlenstoff,  $CF_4$ .

Mit O, S, Se, Te vereinigt er sich bei Rotglut zu flücht. Verb. z. B. CO,  $CO_2$ ,  $CS_2$ ; die Verbrennung von in Luft oder O feinverteiltem C u. C-reichen Verb. (z. B. von Mehlstaub) kann unter Explosion erfolgen.

Mit Stickstoff vereinigt er sich direkt zu Dicyan  $NCN$ , von



welchem sich zahlreiche andere Cyanverb. ableiten (s. org. Chemie), indirekt zu Nitriden, z. B. zu Kohlenstoffsubnitrid,  $C_4N_2$ .

Mit den meisten Metallen, sowie mit Bor u. Silicium, bildet C bei hoher Temp. krist. Carbide, z. B. Lithiumkarbid, LiC, Bariumkarbid  $BaC_2$ , Aluminiumkarbid,  $C_3Al_4$ , Borearbid,  $B_2C$ , diese sind bei den bis jetzt erreichbaren Temp. nicht flüchtig u. werden, außer Siliciumkarbid, durch Säuren u., außer den Carbiden des Bors, Mangans, Eisens, Chroms, Titans, schon durch W. unter Bild. flüchtiger K. W. zersetzt (s. Methan u. Acetylen).

Unreiner amorpher Kohlenstoff, d. h. solcher mit 2–30 Proz. org. u. anorg. Beimengungen, findet unter folgenden Bezeichnungen Anwendung:

Kienruß, Lampenruß, Fuligo, durch Verbrennen C-reicher Substanzen, wie Terpentinöl, Harze usw., bei beschränktem Luftzutritt erhalten, ist fast reiner Kohlenstoff u. dient für Tusche u. Druckerwärze.

Holzkohle (gepulvert \*Carbo Ligni pulveratus, Carbo vegetabilis) durch Verkohlen von Holz in Meilern, bzw. bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten, hat die Struktur des Holzes u. die Eigensch. poröser Kohle.

Dichte u. dann Elekt. leitende Holzkohle erhält man durch Glühen von Fäden aus Zellulose in Leuchtgas (Glühlampenfäden).

Tierkohle, Carbo animalis wird durch Verkohlung tierischer Stoffe erhalten, Beinschwarz, gebranntes Elfenbein, Knochenkohle, Spodium durch Verkohlung entfetteter Knochen, Blutkohle findet feinverteilt u. keimfrei als Incarbon med. Anw.

Knochenkohle besitzt die adsorbierenden Eigensch. noch mehr als Holzkohle, da der C mit vielen anorg. Verb. (mit bis zu 90 Proz., namentlich Calciumphosphat) gemischt, also sehr fein verteilt ist u. findet techn. Anw.

Koks heißen die bei der Leuchtgasdarst. hinterbleibenden (Gaskoks) oder in Kokereien hergestellten (Destillationskoks, s. org. Chemie) ausgeglühten, fossilen Kohlen; sie finden namentlich Anw. zur Erzeugung hoher Temp., wo Ruß u. Flamme vermieden werden sollen.

Fossile Kohlen sind aus Pflanzen durch eine Art Vermoderung entstanden, indem, wie bei der Verkohlung, H u. O zum größten Teil als W. austraten u. zuletzt alle Pflanzenstruktur verschwand. Torf enthält etwa 60, Braunkohle 70, Steinkohle 75 bis 90, Anthrazit 95 bis 98 Proz. C.

Polierfähige fossile Kohle dient als Gagat, Jet, schwarzer Bernstein zu Schmucksachen. Die Malerfarben Kasselerbraun u. Umbra oder Kölnerbraun sind gepulverte, eisenhaltige Braunkohlen.

#### a. Verbindungen mit Sauerstoff.

Kohlensuboxyd,	$C_2O_2$ .	(Malonsäure,	$H_2C_3O_4$ ).
Kohlenoxyd,	CO.	(Ameisensäure,	$H_2CO_2$ ).
Kohlendioxyd,	$CO_2$ .	Kohlensäure,	$H_2CO_3$ .
		Überkohlensäure,	$H_2C_2O_6$ .

**Kohlenoxyd, CO.** *Vork. u. Bild.* 1. Adsorbiert in vulk. Gesteinen, frei in den Produkten der Verbrennung von C u. dessen Verb. bei ungenügendem O-Zutritt, daher in den Gasen schlechtziehender Öfen, im Leucht-, Generator-, Hochofengas (Gichtgas) u. im Tabakrauch.

2. Bei allen Reduktionsvorgängen von Oxyden mit überschüssigem, glühenden C, z. B.  $CuO + C = Cu + CO$  (s. S. 231).

3. Aus vielen organ. Verb. (meist neben  $CO_2$ ) durch Abspaltung von W. mit heißer  $H_2SO_4$ , z. B. aus Ameisen- u. Oxalsäure, Äpfel-, Wein-, Zitronensäure u. aus einfachen u. komplexen Cyaniden, wobei sich die freiwerdende HCN als Formonitril wie Ameisensäure verhält (s. Nitrile).

4. Beim Leiten von  $CO_2$  über glühenden Zinkstaub oder Glühen des



letzteren mit Magnesium- oder Calciumcarbonat, wobei diese Kohlendioxyd abspalten, das dann reduziert wird: z. B.  $\text{Zn} + \text{CaCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{CO}$ .

*Darst.* 1. Im Kleinen, sehr rein, durch Erhitzen von Ameisensäure oder deren Salzen mit konz. Schwefelsäure:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ; seltener durch Erhitzen von Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ ; das sich entwickelnde Gas leitet man durch Alkalilauge, welche nur  $\text{CO}_2$  absorbiert.

2. Durch Reduktion von Kohlendioxydgas, indem man es über starkglühende Kohle leitet, wobei sich das Gasvolum verdoppelt: (1 Mol. = 2 Volume)  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  (2 Mol. = 2 Volume); das noch vorhandene  $\text{CO}_2$  wird wie bei 1 angegeben entfernt.

Dieser Vorgang ist umkehrbar:  $(+ 68 \text{ Kal.}) \text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} (- 68 \text{ Kal.})$ , d. h. mit zunehmender Temp. verschiebt sich sein Gleichgew. nach der Seite wo Wärme verbraucht wird, also nach rechts, mit abnehmender Temp. nach der Seite wo Wärme frei wird, also nach links (s. Prinzip des beweglichen Gleichgew. S. 108); bei  $1100^\circ$  ist alles  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  reduziert.

Dementspr. stellt man  $\text{CO}$  zu techn. Heizzwecken dar, indem man in besonderen Öfen (Generatoren) Luft durch hohe, glühende Kohlenschichten leitet, wobei sich in den unteren Schichten  $\text{CO}_2$  bildet, das in den oberen Schichten, bei entspr. Temp. derselben, zu  $\text{CO}$  reduziert wird, so daß das erhaltene Generatorgas nur aus  $\text{CO} + \text{N}$  besteht.

3. Gemengt mit  $\text{H}$  beim Leiten von Wasserdämpfen über weißglühende Kohle:  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + 2\text{H}$ , sowie wenn der elekt. Flammenbogen unter W. zwischen Kohlenstiften übergeht.

Nach ersterer Methode erhaltenes Wassergas brennt mit viel heißerer Flamme wie Generatorgas u. dient zu Schmelz- u. Schweißzwecken.

Gemenge von Wassergas u. Generatorgas dienen als Kraft-, Saug-, Mischgas (Dowsongas) namentlich zum Betrieb von Gasmotoren.

*Eigensch.* Geruchloses, neutrales Gas, 0,967 mal leichter als Luft, bei  $-190^\circ$  flüssig werdend, bei  $-212^\circ$  krist. In W. ist es fast unlösl., ist also nicht das wahre Anhydrid der Ameisensäure (s. Darst. 3); von einer wäss. Lös. des Cuprochlorids in  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$  wird es rasch absorbiert.

Entzündet verbrennt es mit blauer, charakt. Flamme zu  $\text{CO}_2$ ; es unterhält die Verbrennung nicht u. wird nur schwierig, z. B. durch glühendes Magnesium, zu  $\text{C}$  reduziert; durch sein Bestreben  $\text{CO}_2$  zu bilden, ist es ein starkes Reduktionsmittel; es führt daher viele Metalloxyde bei höherer Temp. in Metalle über, aus Gold-, Silber- u. Palladosalzlös. scheidet es deren Metalle schon in der Kälte ab (s. unten).

Mit  $\text{O}$  gemischt explodiert es beim Entzünden unter Bild. von  $\text{CO}_2$ -Gas; mit  $\text{Cl}$  verbindet es sich im Sonnenlichte zu Kohlenoxychloridgas,  $\text{COCl}_2$ , (s. unten), mit  $\text{S}$  erhitzt zu Kohlenoxysulfidgas,  $\text{COS}$ .

Eingeatmet verursacht es Vergiftung, indem es das Oxyhämoglobin des Blutes in zur Atmung ungeeignetes, beständiges hellrotes Kohlenoxydhämoglobin überführt, an seinem Absorptionsspektrum erkennbar.

Mit feinverteiltem Eisen bildet es bei  $40^\circ$  Eisenpentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , mit Nickel Nickel-tetracarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , beide lichtbrechende, brennbare Flüss., mit Kalium entsteht bei  $80^\circ$  festes Kaliumhexacarbonyl,  $(\text{COK})_6$ , sämtliche beim stärkeren Erhitzen explodierend; bei hohem Druck u. hoher Temp. entsteht mit Molybdän festes krist. Molybdänhexacarbonyl,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ; s. ferner Kobalt u. Platin.



Mit H gemischt bildet es bei der dunklen, elekt. Entladung Formaldehyd:  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$ , mit Wasserdampf Ameisensäure:  $\text{CH}_2\text{O}_2$ .

In schmelzende Alkalihydroxyde eingeleitet bildet es ameisensaure Alkalien:  $\text{CO} + \text{KOH} = \text{CHKO}_2$  (Techn. Darst. derselben).

**Erkenn.** 1. Es schwärzt mit Palladochloridlös. oder konz. ammoniakal. Silbersalzlös. befeuchtetes Papier, indem es diese zu Palladium, bzw. Silber reduziert, z. B.  $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ .

2. Kohlenoxydhämoglobin besitzt ein charakt. Absorptionsspektrum aus zwei dunklen Streifen, welche durch Reduktionsmittel nicht verändert werden (Unterschied vom ähnlichen Oxyhämoglobinspektrum); man kann daher die geringsten Mengen von Kohlenoxyd erkennen, wenn man das zu prüfende Gas durch verd. Blut leitet u. dieses dann im Spektralapparat untersucht.

**Kohlenoxychlorid**,  $\text{COCl}_2$ , Carbonylchlorid, das Säurechlorid der Kohlensäure (S. 114), erhält man als zum Husten reizendes Gas aus gleichen Volumen  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  im Sonnenlichte (daher auch Phosgengas genannt), welches beim Abkühlen eine bei  $8^\circ$  siedende Flüss. bildet, die große Reaktionsfähigkeit zeigt u. durch W. zerlegt wird:  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ .

Es diene als giftiges Kampfgas u. entsteht auch durch Oxydation von Chloroform (s. dieses).

**Kohlendioxyd**,  $\text{CO}_2$ , Kohlensäureanhydrid. **Vork.** 1. Frei oder als Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , in geringer Menge in der Luft u. im natürlichen W., in größerer Menge in den Sauerbrunnen (Säuerlingen). Frei in den Naturgasen vulkanischer Gegenden (Hundsgrotte zu Neapel, Kraterbecken der Eifel), oft in der Luft von Brunnen u. Bergwerken (stinkende oder schwere Wetter), absorbiert in vielen Eruptivgesteinen u. im Ackerboden. Flüssig eingeschlossen in einigen Mineralien (Bergkristall).

2. Gebunden in den entspr. Salzen, den Carbonaten; namentlich als  $\text{CaCO}_3$  Kalkspat, Marmor, Kreide bildend, ferner als Kalkstein,  $\text{CaCO}_3$ , u. Dolomit,  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  ganze Gebirge bildend; s. ferner S. 165.

3. In der Tierwelt in der ausgeatmeten Luft u. in den Darmgasen, lose gebunden an den venösen Blutfarbstoff, als Alkalicarbonat in den alkalisch reagierenden Flüss. (Blut, Galle, Sekrete), als  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{MgCO}_3$  gelöst durch  $\text{CO}_2$  (S. 166) namentlich im Harn der Pflanzenfresser, fest in den Knochen, tierischen Schalen u. Gehäusen u. pathologischen Konkrementen.

Die Aschen aller Tiere u. Pflanzen enthalten Carbonate, die beim Verbrennen aus den vorher vorhandenen org. Salzen entstehen.

**Bild.** 1. Bei der vollständigen Oxydation des C u. seiner Verb., also beim Verbrennungs-, Atmungs- u. Verwesungsprozeß.

2. Beim Verbrennen von Kohlenoxyd:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  (s. unten).

3. Bei allen Reduktionsvorgängen mit glühender Kohle, bei genügender Menge der betr. Oxyde (s. S. 228), z. B.  $2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$ .

4. Beim Erhitzen der Carbonate (außer denen der Alkalimetalle) u. aller Hydrocarbonate, z. B.  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

5. Neben Weingeist bei der Hefegärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten.

**Darst.** 1. Aus kohlensauen Salzen (meist aus Marmor) mit Säuren, wobei die freiwerdende Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , sofort zerfällt;  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$  (Prinzip von Handfeuerlöschapparaten).

2. Im großen unrein durch Verbrennen von Koks mit viel Luft oder durch Glühen von Kalkstein:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

3. Aus natürlichen  $\text{CO}_2$ -Gasquellen, bzw. aus Bohrlöchern.

**Eigensch.** Geruchloses, neutrales Gas, säuerlich schmeckend, 1,5 mal schwerer wie Luft, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend;



die Beimischung einiger Proz.  $\text{CO}_2$  zur Luft wirkt erstickend, weil dadurch dessen Ausscheidung aus der Lunge durch verminderte Diffusion verlangsamt wird (Unfälle durch Ersticken in Gäräumen, S. 230<sub>15</sub>).

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  1 Volum  $\text{CO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , daher reagiert diese Lös. schwach sauer; gelöstes  $\text{CO}_2$  ist die Ursache des erfrischenden Geschmacks des Trinkw. u. aller schäumenden Getränke.

Alkalilauge löst es zu Alkalicarbonaten:  $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei  $-80^\circ$  oder bei  $0^\circ$  unter 35 Atm. Druck bildet es eine mit W. nicht mischbare Flüss., vom spez. Gew. 1,18, welche in eisernen Zylindern als sog. flüssige Kohlensäure in den Handel kommt.

*Erkennung* s. unten Carbonate.

Läßt man flüss. Kohlendioxyd im dünnen Strahle in ein Tuch fließen, so nimmt ein Teil sofort wieder Gasform an, wobei soviel Wärme gebunden wird, daß der andere Teil zu weißen, kristallin. Flocken erstarrt; diese schmelzen bei  $-65^\circ$  unter einem Drucke von 3,5 Atm., weshalb festes  $\text{CO}_2$  unter gew. Luftdrucke direkt wieder in Gasform übergeht (S. 54).

Festes  $\text{CO}_2$  verflüchtigt sich nur langsam, wobei seine Temp. auf  $-78^\circ$  sinkt; gemischt mit etwas Äther sinkt die Temp. auf etwa  $-90^\circ$  u. ist zum Abkühlen eingelauchter Stoffe geeignet.

Von  $1300^\circ$  an oder durch elekt. Funken zerfällt es zunehmend (68 Kal.)  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$  (-68 Kal.); dieser Vorgang ist umkehrbar, d. h. nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgew. verschiebt sich dasselbe bei Temperaturzunahme nach rechts, bei Temperaturabnahme nach links (S. 108).

Stark glühende Kohle reduziert es zu CO (S. 228), daher ist in Heizungen namentlich CO über den glühenden Kohlen vorhanden.

Kalium oder Magnesium in  $\text{CO}_2$  erhitzt, scheiden daraus C als Ruß ab.

Eine Mischung von  $\text{CO}_2$  mit Wasserdampf oder mit H gibt bei der dunklen elekt. Entladung Ameisensäure:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O}$  (S. 230).

Eine Mischung von  $\text{CO}_2$  mit H über feinverteiltes Nickelmetall bei  $300^\circ$  geleitet, bildet Methan:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Seine Zusammensetzung ergibt sich, wenn man in einem gemessenen Vol. O reinen C verbrennt, wobei ein dem angewandten Volum O gleichgroßes Volum  $\text{CO}_2$  erhalten wird; 2 Volume  $\text{CO}_2 = 44$  Gewtle, enthalten daher 2 Volume oder 32 Gewtle. O u. folglich  $44 - 32 = 12$  Gewtle. C.

**Kohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{HO}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , ist frei nicht bekannt, man kann aber die wäss. Lös. des  $\text{CO}_2$  als ihre Lös. betrachten; ihre Formel ergibt sich aus der Analyse ihrer durch Neutralisieren usw. der Lös. mit Basen darstellbaren Salze; da sie eine schwache Säure ist, so reagieren ihre mit starken Basen gebildeten, neutralen u. sauren Salze noch basisch (S. 84).

Wie von anderen Säuren (S. 177) sind Derivate derselben bekannt, z. B. Chlorkohlensäure  $\text{Cl}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , Dichlorkohlensäure,  $\text{Cl}^-\text{CO}^+\text{Cl}$ , Carbamid-säure,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , Carbamid,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^+\text{NH}_2$  (Harnstoff). Ferner kennt man org. Derivate der hypoth. Orthokohlensäure  $\text{H}_4\text{CO}_4 (= \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ .

Kohlensaure Salze oder Carbonate (Vork. s. S. 230) erhält man durch Sättigen von Basen mit  $\text{CO}_2$ , z. B.  $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{KHCO}_3$ ; die in W. lösl. Alkalikarbonate fallen aus den Lös. von Salzen andere Metalle deren unl. Carbonate; die drei- u. mehrwertigen Metalle bilden keine Carbonate; neutrale Carbonate sind, außer denen der Alkalimetalle, in W. unl., saure Carbonate sind lösl. (S. 166).

*Erkenn.* 1. Von Säuren werden sie unter Aufbrausen zersetzt, wobei die Kohlensäure sofort zerfällt, z. B.  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Halt man in  $\text{CO}_2$ -Gas einen mit klarer Lös. von Bariumhydroxyd



oder Calciumhydroxyd benetzten Glasstab, so trübt sich die Lös. durch Bild. von Barium- oder Calciumcarbonat.

2. Geringe Mengen  $\text{CO}_2$  erkennt man an der Trübung, die obige Lös. erleiden, wenn man in sie das zu prüfende Gas einleitet.

3. Aus Carbonaten macht man vorher durch eine Säure  $\text{CO}_2$  frei.

**Überkohlenensäure**,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$  oder  $\text{HO}^-\text{COO}^-\text{OOC}^-\text{OH}$ , ist nur in ihren Salzen, den Percarbonaten, bekannt. Alkalipercarbonate fallen aus, wenn die ges. wäss. Lös. von Alkalicarbonat unter  $-10^\circ$  elektrolysiert wird.

In wäss. Lös. oxydieren sie wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches sie auch mit verd. Säuren bilden:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2$ , heißes W. entwickelt O aus ihnen:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{HOH} = 2\text{KHCO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben  $\text{CO}_2$  etwas Ozon, Katalysatoren entwickeln aus den wäss. Lös. O, Jodkaliumstärkelös. bläuen sie, erhitzt zerfallen sie in  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}$ .

**Kohlensuboxyd**,  $\text{C}_2\text{O}_2$  oder  $\text{OC}^-\text{C}^-\text{CO}$ , entsteht beim Erhitzen von Phosphoroxoxyd mit Malonsäure,  $\text{HOOC}^-\text{CH}_2\text{COOH}$ , als giftiges, stechend riechendes, reaktionsfähiges, unter C-Abscheidung brennbares Gas, bei  $7^\circ$  flüssig werdend u. bald in festes, dunkles polymeres  $(\text{C}_2\text{O}_2)_x$  übergehend. In W. löst es sich wieder zu Malonsäure, ist also deren Anhydrid. Chem. rein, u. dann haltbar, entsteht es beim Erhitzen von Weinsäure mit Essigsäureanhydrid.

#### b. Verbindungen mit Schwefel.

**Kohlenmonosulfid**,  $\text{CS}$ .

**Kohlendisulfid**,  $\text{CS}_2$ . Trisulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ .

**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ . Monosulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ .

Disulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{COS}_2$ .

**Kohlensubsulfid**,  $\text{C}_3\text{S}_2$ .

**Kohlenmonosulfid**,  $\text{CS}$ , entsteht bei der Einw. der dunklen elekt. Entladung auf die Dämpfe von  $\text{CS}_2$  bei  $-185^\circ$  als weißes, unbeständiges Pulver.

**Kohlensubsulfid**,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , entsteht durch Einw. des elekt. Lichtbogens auf flüss. Kohlendisulfid als unbeständige, rote Flüssigkeit.

**Kohlendisulfid**,  $\text{CS}_2$ , Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, entsteht beim Leiten von S-Dämpfen über glühende Kohlen u. Abkühlen der entweichenden Dämpfe. Es ist eine stark lichtbrechende Flüss. vom spezif. Gew. 1,29, unangenehm, rein aber ätherisch riechend, bei  $46^\circ$  sied., bei  $-120^\circ$  krist., leicht entzündlich u. mit bläulicher Flamme verbrennend:  $\text{CS}_2 + 6\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$  (Anw. zur sog. Sulfarkose-Desinfektion). Es löst leicht S, P, Br, J, Harze, Kautschuk u. fette Öle, mischt sich mit Wg. u. Ä., nicht mit W.; der giftige Dampf mit Luft gemischt explodiert beim Entzünden.

**Trisulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , scheidet Säuren aus den Lös. der Sulfo-carbonate als widerlich riechende, rotbraune, unbeständige Flüss. ab.

Sulfokohlensäure Salze oder Sulfo-carbonate,  $\text{CS}_2$  gibt mit Ammonium- oder Alkalisulfiden farblos, krist. Sulfo-carbonate; z. B. entsteht Natriumsulfocarbonat beim Auflösen von  $\text{CS}_2$  in konz. Natriumsulfidlös. u. Abdampfen zur Krist.:  $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_2$ . Dasselbe spaltet im Erdboden allmählich  $\text{CS}_2$  ab:  $\text{Na}_2\text{CS}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ , u. dient daher zum Vertilgen der Reblaus.

**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ , findet sich in Mineralquellen, entsteht durch Leiten von Schwefeldämpfen u. Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre, besser durch Übergießen von Schwefelcyankalium ( $\text{KCNS}$ ) mit Schwefelsäure, wobei zuerst Schwefelcyanwasserstoff ( $\text{HCNS}$ ) frei wird, welcher sofort zerfällt:  $\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$ . Es ist ein geruchloses Gas, das an feuchter Luft zersetzt wird:  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  u. dann nach letzterem riecht; es ist leicht entzündlich u. zu  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  verbrennend.

**Monosulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$  u. **Disulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{COS}_2$ , sind nur in ihren Salzen u. Estern bekannt u. lassen sich als  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{COS} + \text{H}_2\text{S}$  (oder  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) betrachten u. dementspr. zerfallen ihre Salze, bzw. entstehen dieselben; z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{COS}$ ;  $\text{COS} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{COS}_2$ ;  $\text{CS}_2 + 2\text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{COS}_2$ .



## 2. Silicium.

Atomgewicht 28,3 = Si. Entdeckt von Berzelius 1823.

**Vork.** Nur gebunden im Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), den Kieselsäuren ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  usw.), sowie in deren Salzen (S. 236) in allen drei Naturreichen, 25 Proz. des festen Erdballs bildend.

**Darst.** 1. Amorphes Silicium entsteht durch Erhitzen von Natrium in Siliciumchlorid- oder Siliciumfluoridgas:  $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$ , worauf man das NaF mit W. auskocht. Gemengt mit etwas Magnesiumsilicid erhält man es durch Erhitzen von Sand ( $\text{SiO}_2$ ) mit gepulv. Magnesium.

2. Krist. Silicium entsteht, wenn man bei der Darst. des amorphen Si Zink zusetzt; es löst sich dann in dem geschmolz. Zink u. scheidet sich beim Erkalten krist. aus, worauf man mit HCl das Zink entfernt.

3. Im großen in kristallin. Stücken zur Darst. von Siliciumstahl (s. Eisen), durch Erhitzen von Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) mit C über 3000° (im elekt. Ofen); nimmt man überschüssigen C, so entsteht Siliciumcarbid, SiC (S. 234).

**Eigensch.** Krist. Silicium wird bei der Darst. in zwei Modif. erhalten, nämlich entweder in grauen, graphitartigen Blättchen oder in schwarzen, glänzenden sehr harten Oktaedern, beide bei 1500° schmelz., vom spez. Gew. 2,5, in O geglüht sich nicht verändernd u. nur lösl. in einem Gemisch von HF +  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{SiF}_4$ ; gegen Alkalilauge verhalten sie sich wie amorphes Si.

Amorphes Silicium ist ein rotbraunes, stark reduzierendes Pulver vom spez. Gew. 2,35, in O geglüht zu  $\text{SiO}_2$  verbrennend, lösl. in heißer HF zu  $\text{SiF}_4$ , in Königsw. oder beim Erhitzen in Chlorgas zu  $\text{SiCl}_4$ , beim Kochen mit Alkalilauge lösl. zu Alkalisilicaten (s. Darst. von H im großen S. 157).

Viele Metalle, sowie B u. C, bilden mit Si erhitzt Silicide, z. B. Cuprisilicid,  $\text{Cu}_2\text{Si}$ , Aluminiumsilicid,  $\text{Al}_3\text{Si}_2$ , von denen die des Eisens (s. dieses u. Wasserstoff S. 157,4) u. des Kupfers, Zinns u. Zinks (s. Bronze) technisch wichtig sind; sie werden durch Erhitzen der betr. Metalloxyde mit C u.  $\text{SiO}_2$  im elekt. Ofen als weiße, kristallin. Massen erhalten, von denen einige von W. unter Entw. von Siliciumwasserstoffen zersetzt werden (s. unten).

Manche Metalle scheiden das gelöste Silicium beim Erkalten wieder ab.

Bei hoher Temp. bildet es mit S Siliciumsulfid,  $\text{SiS}_2$ , mit N die Siliciumnitride  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_2$ , mit C Siliciumcarbid, SiC, mit HCl-Gas Siliciumchlorid,  $\text{SiCl}_4$ , nebst Siliciumchloroform,  $\text{SiHCl}_3$ ; außer letzterer dem Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , analogen Verb., sind noch versch. den betr. C-Verb. analog konstituierte Si-Verb. bekannt (s. org. Chemie).

### a. Verbindungen mit Wasserstoff usw.

**Siliciumwasserstoffe**,  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ; kennt man von  $\text{SiH}_4$  bis  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  u. nennt sie, da sie in ihrer Zusammensetzung (nicht aber in ihrer Beständigkeit usw.) den K. W. der Methanreihe entsprechen, Silane, speziell Monosilan, Disilan, usw. Sie entstehen nebeneinander durch Erhitzen von Magnesiumsilicid mit warmer HCl u. Abkühlen der entweichenden Gase durch flüss. Luft, worauf man fraktioniert destilliert, d. h. die erhaltene Flüss. im Vakuum verdunsten läßt u. die bei best. Temp. entweichenden Gase einzeln sammelt.

$\text{SiH}_4$  u.  $\text{Si}_2\text{H}_6$  sind bei gew. Temp. Gase,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  bis  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  sind Flüss.; alle entzündend sich an der Luft u. werden von W. oder Alkalilauge zersetzt, z. B.  $\text{SiH}_4 + 2\text{HOH} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ . Auch Oxysilane (Siloxane) u. Halogensilane sind bekannt, z. B. gasförmiges  $\text{SiH}_2\text{O}$ , u. flüss.  $\text{SiHCl}_3$  (s. oben).

**Siliciumchlorid**,  $\text{SiCl}_4$ , entsteht beim Erhitzen von Si oder eines Gemenges von Siliciumdioxid u. Kohle mit Chlorgas:  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$ , als rauchende, stechend riechende Flüss., bei 57° siedend, mit W. Kieselsäure abscheidend (S. 204,2); mit  $\text{NH}_3$  bildet es Siliciumtetramid,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ , das erhitzt Siliciumdiimid,  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , u. Siliciumstickstoff,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , gibt. Bei der Einw. von Chlor auf Ferrosilicium erhält man ein flüss. Gemenge von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  u.  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ .

**Siliciumfluorid**,  $\text{SiF}_4$ . **Darst.** Durch Einw. von HF auf Siliciumdioxid oder Silicate (S. 190); z. B. erwärmt man Calciumfluorid u. Sand ( $\text{SiO}_2$ ) oder



Glaspulver mit  $H_2SO_4$ ; es bildet sich zuerst HF, welcher dann auf das  $SiO_2$  einwirkt:  $2CaF_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4HF$ .  $4HF + SiO_2 = 2H_2O + SiF_4$ . Das gebildete W. wird von der  $H_2SO_4$  gebunden u. Siliciumfluorid entweicht.

*Eigensch.* Stechend riechendes, rauchendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, bei  $-160^\circ$  flüssig, das von W. zerlegt wird:  $3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4$ ; trennt man die ausgeschiedene, gallertartige Kieselsäure durch Filtration, so erhält man eine wäss. Lös. von

**Siliciumfluorwasserstoffsäure**,  $H_2SiF_6$ , als saure, rauchende Flüss.; wasserfrei ist dieselbe nicht bekannt, da beim Abdampfen (in Platingefäßen)  $SiF_4$  entweicht u. 2 HF in Lös. bleibt, das schließlich auch verdampft.

Die konz. Lös. dient als Montanin zum Anstreichen von Wänden, Tapeten usw. zum Schutz gegen Schimmelpilze.

Siliciumfluorwasserstoffsäure Salze oder Silicofluoride entstehen durch Neutralisieren von  $H_2SiF_6$  mit Basen; von ihnen sind  $K_2SiF_6$  u.  $BaSiF_6$  in W. unlösl. (quant. Best. des Kaliums u. Bariums).

Lösl. Silicofluoride dienen als Kesslersche Fluat, um Steinflächen wetterfest zu machen, indem sie mit deren Ca oder Al unl. Fluoride bilden.

**Siliciumcarbid**, SiC, Siliciumkohlenstoff, an Härte nur vom Diamant übertroffen, ist unl. in Säuren u. bildet farblose oder durch C dunkel gefärbte Krist.; wird von keiner Säure angegriffen, bildet farblose oder durch Spuren von Beimengungen gefärbte Krist.; unrein, durch Reduktion von Sand oder Quarz ( $SiO_2$ ) mit C im elekt. Ofen erhalten (S. 228) bildet es graue, kristallin. Massen u. dient als Carborund in der Schleiftechnik (s. Korund), zu elekt. Vorschaltwiderständen u. elekt. Heizkörpern (Silundumöfen).

Durch Erhitzen von Quarz mit geringeren Mengen von C erhält man graugrüne Massen der ungefähren Zusammensetzung  $Si_2C_2O$ , die als Siloxikon zur Darst. feuerfester Gefäße, Ziegel, Ofenauskleidungen dienen.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

**Siliciumoxyd**,  $SiO$ .

**Siliciumdioxyd**,  $SiO_2$ . { Orthokieselsäure,  $H_4SiO_4$ .  
Metokieselsäure,  $H_2SiO_3$ .  
Polyokieselsäuren,  $mH_4SiO_4 - nH_2O$ .

**Siliciumoxyd**,  $SiO$  (Monox), entweicht beim Glühen von  $SiO_2$  mit Reduktionsmitteln (Si, SiC) in indifferenten Gasen im elekt. Ofen als Rauch, der sich zu einem sehr feinen, braunen Pulver vom spez. Gew. 2,24 verdichtet.

**Siliciumdioxyd**,  $SiO_2$ , Kieselerde, Kieselsäureanhydrid.

*Vork.* Gebunden in den Silicaten (S. 236), frei als Bergkristall u. Quarz in großen hexagonalen Prismen, die in Pyramiden enden, als Tridymit (Tridymus Drilling) in kleinen hexagon. Drillingskrist., in amorphen Massen (auch  $H_2O$  u. Kieselsäuregel enthaltend) als Opal, die alle durch Beimengungen gefärbte Spielarten bilden.

Viele Versteinerungen bestehen aus  $SiO_2$  u. ebenso der Rückstand von Infusorien, die Infusorienerde (Kieselgur, Tripel, Kieselerde).

Bergkristall bildet durchsichtige, hexagonale Säulen; durch Eisen hellgelb gefärbt heißt er Citrin (Goldtopas), durch Mangan violett gefärbt Amethyst, durch org. Stoffe graubraun gefärbt Rauchtupas.

Quarz bildet farblose, undurchsichtige hexagonale Säulen oder gelbliche oder grauweiße, undurchsichtige, körnig kristallin. Massen.

Er tritt als Quarzit felsbildend auf u. ist ein Hauptbestandteil des Granits, Syenits, Gneises; in Geschieben u. Körnern (Sand) bedeckt er große Teile der Erdoberfläche; Sandstein besteht aus verkitteten Quarzkörnern.

Gemenge von krist. mit amorphem  $SiO_2$  u. Kieselsäuregel sind die durch Beimengungen gefärbten Mineralien Achat, Aventurin, Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein (Flint), Hornstein, Jaspis, Karneol usw.

*Darst.* 1. Amorph durch Verbrennen amorphen Siliciums oder durch Glühen der Kieselsäuren; z. B.  $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$ .



2. Krist. (als Tridymit) beim langen Erhitzen des amorphen  $\text{SiO}_2$  mit schwachalkal. W. auf  $200^\circ$  oder durch Einw. von Wasserdampf auf Siliciumchloriddampf bei über  $900^\circ$ .

*Eigensch.* Krist. hat es das spez. Gew. 2,6, amorph ist es ein weißes, leichtes Pulver vom spez. Gew. 2,2; bei  $1780^\circ$  schmilzt es, im elekt. Ofen verdampft es u. erstarrt dann zu wolligen Flocken. Nur Flußsäure löst es zu gasförmigem  $\text{SiF}_4$ , bei Gegenwart von W. zu  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (S. 234); amorph löst es sich beim Kochen mit Alkalilauge zu Alkalisilicaten; durch C wird es nur im elekt. Ofen reduziert (S. 234).

Geschmolzen wird es zu Geräten für chem. Zwecke (Quarzglas) verarbeitet, welche in allen gew. Flammen unschmelzbar u. gegen den größten Temperaturwechsel, wegen des kleinen Ausdehnungskoeffizienten des amorphen  $\text{SiO}_2$ , unempfindlich sind, aber von Basen angegriffen werden.

Gefäße aus Bergkrist. hergestellt sind durchsichtig (Firmazitgefäße), aus Quarz undurchsichtig (Vitreosilgefäße); Zusätze von Zirkon- oder Titanoxyd liefern widerstandsfähigeres Siloxydglas (Titan- oder Zirkonglas); im Gegensatz zu gewöhnl. Glas ist Quarzglas für ultraviolette Strahlen durchlässig (Anw. zu Uviolampen für med. Zwecke).

*Erkenn.* Wie die kiesel-sauren Salze nach S. 236 angegebenen Methoden.

**Kieselsäuren**,  $m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ , z. B. Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) u. Metakieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $= \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), sowie die mehrere Si-Atome in der Mol. enthaltenden Polykieselsäuren, z. B.  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $= 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) usw. sind nur in ihren Salzen, den Silicaten bekannt, aus deren Formeln man auf die der Kieselsäuren schließt, denn diese lassen sich nicht entspr. ihren chem. Formeln isolieren, da sie beim Trocknen W. abspalten u. nur als Gemenge dieser Anhydrosäuren erhalten werden; da sie das W. leicht abgeben u. es ohne Änderung ihrer Eigensch. durch Alkohol, Benzol usw. ersetzen lassen, muß man sie als Gele des Siliciumdioxids (Kieselsäuregele, s. S. 87), betrachten, in denen also das W. nur mech. gebunden ist.

Sie können aber insofern als Säuren gelten, als sie beim Abdampfen oder Schmelzen mit Basen die entspr. kiesel-sauren Salze bilden; andererseits sind aber die aus Lös. der Alkalisilicate durch Schwermetallsalze entstehenden Fällungen keine Silicate der letzteren, sondern kolloide Gemenge, z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{FeCl}_2 + x\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + \text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x + \text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Polykieselsäuren, wie sie die natürlichen Silicate bilden, kann man auch als Anhydrosäuren der Orthokieselsäure,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , betrachten, entstanden analog anderen Anhydrosäuren (S. 33 u. S. 213) durch Zusammentreten mehrerer Mol. unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, u. dementspr. ihre Formeln ausdrücken statt durch  $m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  auch durch  $m\text{H}_4\text{SiO}_4 - n\text{H}_2\text{O}$ ; nach der Anzahl der Si-Atome in der Mol. heißen sie Di-, Tri-, Tetra- usw. -kieselsäuren; z. B. kennt man natürliche Salze der Dikieselsäuren  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $= 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) u.  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $= 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), der Tri-kieselsäuren  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $= 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) u.  $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$  ( $= 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) usw.

*Vork.* 1. Als Bestandteile natürlicher Siliciumdioxide (Opal usw. S. 234), ferner kolloid gelöst in manchen Quellw., namentlich in den heißen Springquellen von Island usw., aus denen sie sich teilweise als lockere Massen (Kieselsinter, Kieseluff) absetzen.

2. Kieselsaure Salze bilden die meisten Gesteinsarten u. Mineralien; im Tierreiche finden sie sich in Spuren in vielen Geweben, im Glaskörper des Auges, im Pflanzenfresserharn, in größerer Menge in den Infusorien-



panzern, Federn, Stacheln, Haaren, im Pflanzenreich in vielen Gräsern, Schachtelhalmen, im spanischen Rohr.

*Darst.* 1. Aus der wäss. Lös. der Alkalisilicate scheidet HCl (je nach Konz. der Lös. u. der HCl) entweder sofort den größten Teil der Kieselsäure als Gel ab, oder sie bleibt ganz oder teilweise kolloid gelöst; z. B.  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O})$ .

Setzt man Alkalisilicatlös. zu überschüssiger verd. HCl, so erhält man eine Lös. von HCl, NaCl u. kolloider Kieselsäure, aus der man HCl u. NaCl durch Dialyse entfernt (S. 69), worauf die Lös. durch Eindampfen noch etwas konzentriert werden kann, aber dabei schließlich gallertig erstarrt (S. 88).

2. Aus Siliciumfluorid,  $\text{SiF}_4$  oder aus  $\text{SiCl}_4$  (S. 233) durch Einw. von W.:  $\text{SiCl}_4 + 4\text{HOH} = 4\text{HCl} + \text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O})$  u. Entfernung der HCl durch Auswaschen des Kieselsäuregels mit viel W.

*Eigensch.* Die wie vorstehend erhaltenen, meist Kieselsäure genannten Verb. sind frisch bröckliche Gallerten, wenig lösl. in W., mehr in verd. HCl, getrocknet amorphe, feine, weiße Pulver bildend, gegläht in  $\text{SiO}_2$  übergehend; als schwache Säuren verbinden sie sich nicht mit  $\text{NH}_3$  u. werden aus ihren lösl. Salzen schon durch  $\text{CO}_2$  gefällt.

Kieselsäuregel dient als Unterlage für Bakterienkulturen, als Aufsauger der Elektrolytflüss. in Trockenelementen; seine kolloide Lös. findet med. Anw. als Silicol (nicht Silikol S. 157), sein lufttrockenes Pulver als Salusil; auch Salze u. Ester der Kieselsäuren finden med. Anw.

Kieselsäure Salze oder Silicate leiten sich meist von Polykieselsäuren ab (S. 235).

Silicate entstehen beim Schmelzen der Oxyde oder Karbonate der Metalle mit entspr. Mengen  $\text{SiO}_2$  als amorphe, glasartige Massen, z. B.  $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Calciumorthosilicat);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Natriummetasilicat);  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (Aluminiumtrisilicat).

Einfache Silicate sind unl. in W. (außer den amorphen, glasartigen Alkalisilicaten, welche daher Wasserglas heißen) u. werden von Säuren unter Abscheidung von Kieselsäuregel zersetzt. Doppelsilicate, d. h. Silicate mit versch. Metallen in der Mol., sind die Glas-, Porzellan- u. Tonwaren, die meisten Silicatmineralien, die bei der Darst. der Metalle aus vielen Erzen enthaltenen Abfälle (Schlacken, s. Hochofenprozeß), welche zu Pflaster- u. Bausteinen, Zement usw. Anw. finden; diese Doppelsilicate werden, mit Ausnahme der wasserl. Alkalimetallsilicate u. der kristallwasserhaltigen natürl. Silicate von Säuren, außer von HF, nicht angegriffen (s. S. 238<sub>3</sub>).

Natürliche Silicate erleiden durch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , O der Luft u. des Erdbodens, langsam chem. Zersetzung, durch die der fruchtbare Ackerboden entsteht (s. Aluminiumsilicate).

Natürliche Silicate der Ortho- u. Metakieselsäure sind z. B. Willemit,  $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ , Kaolin,  $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2$ , Wollastonit,  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ ; die meisten Silicate leiten sich ab von den Polykieselsäuren:  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , usw. z. B. Serpentin  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , Diorit  $\text{MgCa}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , Petalit  $\text{AlLi}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ , Prehnit  $\text{Al}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_8\text{O}_{11})$ , Meerschaum  $\text{Mg}_2(\text{Si}_3\text{O}_8)$ .

*Erkenn.* 1. Schmilzt man Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure oder Silicate an einer Platindrahtöse mit Phosphorsalz (S. 254), so lösen sich ge-



bunden vorhandene Metalle in dem entstandenen Metaphosphat auf, während  $\text{SiO}_2$  ausgeschieden wird u. als undurchsichtige Masse, Kieselskelett genannt, in der sonst klaren Perle umherschwimmt.

2. Die konz. wäss. Lös. der durch Aufschließen (s. oben) erhaltenen Alkalisilicate geben mit  $\text{HCl}$  gallertige Fällungen von Kieselsäuren, lösl. in Alkalilaugen; verd. Lös. werden durch  $\text{HCl}$  nicht gefällt (S. 236<sub>1</sub>).

3. In Säuren unl. Silicate müssen zum Nachweis u. zur quantit. Best. der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden; dies geschieht entweder durch Erwärmen mit  $\text{HF}$ , wobei das  $\text{Si}$  als flüchtiges  $\text{SiF}_4$  entweicht u. die Metalle als Fluoride gelöst werden (S. 190), z. B.  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 16\text{HF} = 3\text{SiF}_4 + \text{AlF}_3 + \text{KF} + 8\text{H}_2\text{O}$ , oder durch Schmelzen der feingepulverten Silicate mit Alkalicarbonat, wobei wasserlös. Alkalisilicate u. durch Säuren zersetzbare Metalloxyde entstehen, z. B.  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

## II. Metalle und deren Verbindungen.

### Allgemeines über Metalle und deren Einteilung.

Die Einteilung geschieht nach dem period. System, abgesehen von den S. 140 betrachteten Radioelementen, in folgende Gruppen:

1. Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium heißen Alkalimetalle; sie treten fast nur einwertig auf.
2. Calcium, Barium, Strontium heißen Erdalkalimetalle; sie treten fast nur zweiwertig auf.
3. Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium treten fast nur zweiwertig auf.
4. Kupfer, Silber, Quecksilber treten ein- u. zweiwertig auf.
5. Aluminium, Gallium, Indium, Thallium heißen Erdmetalle; sie treten vorwiegend dreiwertig auf.
6. Cer, Scandium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium usw. heißen seltene Erdmetalle; sie treten nur dreiwertig auf.
7. Zinn, Blei, Germanium, Titan, Zirkonium, Thorium schließen sich den Elementen der Kohlenstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend zwei- u. vierwertig auf.
8. Wismut, Vanadium, Tantal, Niob schließen sich an die Stickstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend drei- u. fünfwertig auf.
9. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran treten sehr verschiedenwertig, namentlich aber drei- u. sechswertig auf.
10. Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel treten vorwiegend zweiwertig auf.
11. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium heißen Platinmetalle; sie treten namentlich zwei- u. vierwertig auf.
12. Gold tritt ein- u. dreiwertig auf.

Die Schwermetalle (S. 239) der Platingruppe u. Gold finden sich nur ungebunden (gediegen oder regulinisch), Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Blei gebunden u. frei, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel gediegen nur im Meteoreisen.

Die übrigen Schwermetalle finden sich nur gebunden als Mineralien, die, wenn sie schwer u. glänzend sind, Erze heißen.