

dem man dem lateinischen Wortstamme des wasserstoffvertretenden höherwertigen Metalles die Silbe „i“, und wenn es als minderwertiges Metall eintritt, die Silbe „o“ anhängt.

II	Z. B. FeSO_4 , Ferrosulfat	III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Ferrisulfat.
I	HgNO_3 , Merkuronitrat.	II	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Merkurinitrat.
I	CuCl , Cuprochlorid.	II	CuCl_2 , Cuprichlorid.

Im Lateinischen tritt für die Endsilbe -id die Bezeichnung -atum, für die Endsilbe -at die Bezeichnung -icum, für die Endsilbe -it die Bezeichnung -osum ein, z. B.

Kalium chloricum	statt Kaliumchlorat, KClO_3 .
Kalium chloratum	„ Kaliumchlorid, KCl .
Kalium chlorosum	„ Kaliumchlorit, KClO_2 .

Bei Salzen, welche das gleiche Metall in verschiedener Wertigkeit enthalten, muß meistens, um Verwechslungen zu vermeiden, die früher erwähnte, modernen Anschauungen nicht mehr entsprechende Bezeichnung oxydatum oder oxydulatum beibehalten werden, z. B. Ferrosulfat = Ferrum sulfuricum oxydulatum, Ferrisulfat = Ferrum sulfuricum oxydatum. In anderen Fällen setzt man z. B. Ferrochlorid, FeCl_2 , = Ferrum chloratum, Ferrichlorid, Fe_2Cl_6 , = Ferrum sesquichloratum. Häufig hat man auch empirische Bezeichnungen zur Verhütung von Verwechslungen beibehalten, z. B. für Merkuorchlorid = Hydrargyrum chloratum mite, für Merkurichlorid = Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

Bei sauren Salzen wird dem säurebezeichnenden Worte bi- oder hydro- vorgesetzt, z. B. saures oder primäres Natriumkarbonat = Natrium bicarbonicum oder Natrium hydrocarbonicum.

Bei basischen Salzen wird dem säurebezeichnenden Worte sub- oder hydrico- vorgesetzt, z. B. Bismutum hydriconitricum, Plumbum subcarbonicum.

Bei Doppelsalzen vereinigt man beide Metalle zu einem Worte, z. B. Natrio-Kalium tartaricum.

I. Nichtmetalle oder Metalloide.

Auf Grundlage des periodischen Systems sind zunächst folgende sich nahestehende Elemente zu betrachten:

Wasserstoff.

Fluor.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Bor.	Kohlenstoff.
Chlor.	Schwefel.	Phosphor.	—	Silicium.
Brom.	Selen.	Arsen.	—	Germanium.
Jod.	Tellur.	Antimon.	—	Zinn.
—	—	Wismut.	—	Blei.

1wertige

2wertige

3wertige

3wertige

4wertige

Elemente (gegen Wasserstoff).

Arsen und Antimon gehören ihren physikalischen Eigenschaften nach schon zu den Metallen, verhalten sich aber chemisch wie Nichtmetalle, verbinden sich mit Wasserstoff etc. Die keine Wasserstoffverbindungen mehr bildenden und auch sonst mehr metallischen Charakter zeigenden Elemente Wismut, Germanium, Zinn und Blei werden erst bei den Metallen besprochen.

Wasserstoff gehört eigentlich zu keiner der vorstehenden Gruppen, da er, den metalloiden und metallischen Charakter in sich vereinigend, gleichsam den Typus aller Elemente bildet.

Bor steht ebenfalls isoliert da und weicht in seinem chemischen Verhalten etwas von den übrigen Metalloiden ab.

Wasserstoff oder Hydrogenium.

Atomgewicht 1 = H.

Vorkommen. Frei in kleinen Mengen in den Vulkan gasen, in einigen Steinölquellen, eingeschlossen in dem Steinsalz von Wieliczka und im Meteoreisen von Lenarto. Auch bei Zersetzungen organischer Stoffe bildet sich freier Wasserstoff, weshalb er in den Darmgasen der Menschen und einiger Tiere vorkommt. In großer Menge findet er sich (wie die Spektralanalyse zeigt) auf den Fixsternen und in den den glühenden Sonnenkern umgebenden Gasen. Die Hauptmenge auf unserem Planeten ist in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vorhanden; alle Pflanzen und Tiere enthalten als einen Hauptbestandteil gebundenen Wasserstoff.

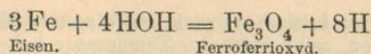
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers (H_2O). Am negativen Pol entwickeln sich 2 Vol. Wasserstoff, am positiven Pol 1 Vol. Sauerstoff: $H_2O = 2H + O$.

Infolge der Mitverdunstung von Wasser sind aus wässerigen Flüssigkeiten entwickelte Gase stets feucht; um solche zu trocknen, leitet man sie durch Röhren, welche mit Stoffen gefüllt sind, die den Wasserdampf binden (Alkalihydroxyde, Calciumchlorid, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd).

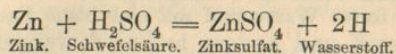
2. Durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Wasser: $HOH + Na = NaOH + H$.

Wasser. Natrium. Natriumhydroxyd. Wasserstoff.

3. Durch Überleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen. (Siehe Dissoziation S. 36):



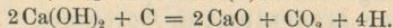
4. Gewöhnlich durch Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf Zink oder Eisen:



Bei Benutzung starker Schwefelsäure hört die H-Entwicklung bald auf, indem das entstehende Zinksulfat, welches in starker Schwefelsäure nicht löslich ist, das metallische Zink mit einer schützenden Decke überzieht, welche sich erst auf Zusatz von Wasser löst. Reines Zink wird auch von verd. Säuren nur wenig angegriffen, weil sich eine schützende Wasserstoffschicht zwischen Metall und Flüssigkeit lagert.

5. Ganz rein durch Erhitzen von Zinkstaub mit Calciumhydrat: $\text{Zn} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{CaO} + 2\text{H}$.

6. Im Großen zu technischen Zwecken durch Erhitzen von Calciumhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Kohle (C):



Wenn über die glühende Masse Wasserdampf geleitet wird, so geht das Calciumoxyd wieder in Calciumhydrat über, und der Prozess kann von neuem beginnen: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Das dem Wasserstoff beigemengte Kohlendioxydgas (CO_2) wird durch Leiten der Gase über Ätzkalk (CaO) von letzterem gebunden.

7. Gemengt mit Kohlenoxyd (siehe dieses) beim Leiten von Wasserdampf über glühende Kohlen: $\text{C} + \text{HOH} = \text{CO} + 2\text{H}$.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, in Wasser fast unlöslich, welches bei etwas unter -240° und bei einem gleichzeitigen Drucke von 13,5 Atmosphären sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. (Alle Temperaturangaben beziehen sich auf das 100teilige Thermometer.)

Die Verdichtung der Gase hat durch die Anwendung des LINDESCHEN Gegenstromapparates (siehe „Atmosph. Luft“) eine große Vereinfachung erhalten.

Gase können durch den größten Druck nicht verflüssigt werden, wenn sie nicht zugleich auf eine bestimmte Temperatur, „die kritische Temperatur“, welche für jedes Gas eine andere ist, abgekühlt werden. Der Druck, durch welchen ein Gas etwas unterhalb seiner kritischen Temperatur verdichtet wird, heißt „kritischer Druck“. Zur Verflüssigung muß demnach eine Temperatur dienen, welche etwas niedriger ist, als die kritische. Bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Drucke ist das Volumen des Gases (das kritische Volumen) ebenso groß wie das Volumen der gleichen Gewichtsmenge des verflüssigten Gases, so daß also dann der Unterschied zwischen Gas und Flüssig-

keit aufhört. Der kritische Druck des Wasserstoffs liegt also bei 13,5 Atmosphären, seine kritische Temperatur bei -240° .

Läßt man verflüssigte Gase durch Aufheben des Druckes unter dem sie stehen, rasch verdunsten, so findet hierdurch eine solche Abkühlung eines Teiles der Flüssigkeit statt, daß dieselbe erstarrt; so erhaltener fester Wasserstoff soll eine blaue Farbe besitzen.

Wasserstoff und andere technisch verwendeten Gase, wie Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, kommen jetzt im flüssigen oder stark komprimierten Zustande in schmiedeeisernen Cylindern in den Handel.

1 Liter Wasserstoffgas wiegt bei 0° und bei 760 mm Druck 0,0896 Gramm oder 1 Krith.

Da das Molekulargewicht aller Körper im Gaszustande den doppelten Raum von 1 Volumen H erfüllt, so kann man mit Kenntniss des Krithwertes des Wasserstoffs aus den Molekulargewichten der Körper die absoluten Gewichte ihrer Gasvolumina berechnen. Z. B. (Mol.-Gew. des Chlorwasserstoffs HCl): (M.-G. des H) = 36,4 : 2; folglich wiegt ein Volumen HCl 18,20 mal soviel, wie ein gleiches Volumen H. Ein Liter H wiegt 0,0896 g, folglich ein Liter HCl $0,0896 \times 18,20 = 1,635$ g.

Gase werden gewöhnlich nicht gewogen, sondern, da es bequemer ist, gemessen und aus dem gefundenen Volumen ihr Gewicht berechnet. Da das Volumen der Gase abhängig ist von dem Luftdrucke und der Temperatur (S. 15), sowie von dem in ihnen enthaltenen Wasserdampfe (S. 76), so muß man jedes gemessene Gasvolumen (V) auf das Normalvolumen (V_0) reduzieren, als welches das Volumen des trockenen Gases bei 0° und 760 Mm. Barometerstand angenommen wird. Die Reduktion geschieht

$$\text{durch folgende Formel: } V_0 = \frac{V(B - W)}{760(1 + 0,003665 T)},$$

wobei 0,003665 der Ausdehnungskoeffizient der Gase (S. 15), T die beobachtete Temperatur, B der beobachtete Druck (Barometerstand) in Millimetern ist. Da die Entfernung des Wasserdampfes aus Gasen umständlich ist, so bringt man zu dem zu messenden Gase noch etwas Wasser, um es ganz mit Wasserdampf zu sättigen und zieht von dem beobachteten Drucke B die Anzahl von Millimetern (W) ab, welche der Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur entspricht (S. 76).

Da der Wasserstoff der leichteste aller Körper ist (0,0693 oder 14,43mal leichter als die Luft) und das kleinste Verbindungsgewicht von allen Elementen hat, so bedient man sich seiner als

Einheit für die Volumgewichtbestimmung der Gase und für die Atomgewichtbestimmung der Elemente.

Die spezif. Gewichte der Gase sind auf Wasserstoff als Einheit festgestellt; will man nun die spez. Gewichte der Gase in Bezug auf Luft wissen, so braucht man die ersteren spez. Gewichte nur durch 14,43 zu dividieren.

Spezif. Volumen eines Gases heisst das Volumen, welches 1 g des Gases bei 0° und 760 mm Druck einnimmt; das spez. Volumen des Wasserstoffs ist 11166 ccm ($0,0896 \text{ g} : 1000 \text{ ccm} = 1 : x$).

Wasserstoff verbrennt angezündet an der Luft mit nichtleuchtender bläulicher, aber sehr heisser Flamme zu Wasser (S. 72). Senkt man über eine kleine Wasserstoffflamme einen beiderseits offenen Cylinder, so entsteht durch die Schwingungen der erwärmten Luft ein Ton (Chemische Harmonika; giebt jedes brennende Gas).

Leitet man einen feinen Strahl Wasserstoff auf fein zerteiltes Platinmetall (Platinschwamm), so entzündet sich der Wasserstoff von selbst (DÖBEREINERSches Feuerzeug); Platinschwamm verdichtet nämlich an seiner Oberfläche große Mengen Luft, mit deren Sauerstoff der Wasserstoff sich unter Wärmeentwicklung zu Wasser verbindet, wobei der Platinschwamm erglüht und den überschüssigen Wasserstoff entzündet.

Mischt man 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft, so bildet sich Knallgas, welches in Berührung mit einer Flamme oder durch den elektr. Funken explodiert; man darf deshalb aus einer Flasche ausströmenden Wasserstoff erst entzünden, wenn keine Luft mehr in der Flasche ist.

Sehr viele Metalle binden Wasserstoff; so Palladium, Natrium, Kalium zu Pd_4H_2 , Na_4H_2 , K_4H_2 , welche sich wie Legierungen verhalten, während Calcium, Baryum, Strontium, Cerium, Lauthan, Thorium, Yttrium pulverförmige Verbindungen bilden; aus den Legierungen berechnet sich das spez. Gewicht des festen Wasserstoffs auf 0,62.

Nach diesem Verhalten dürfte Wasserstoff ein gasförmiges Metall sein, wie das Quecksilber ein flüssiges, welche Ansicht seine große Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität unterstützt. Er unterhält weder die gewöhnliche Verbrennung, noch die Atmung, kann aber kurze Zeit eingeatmet werden. Infolge seiner großen

Verwandtschaft zum Sauerstoff (S. 61) ist er ein starkes Reduktionsmittel (S. 64), indem er vielen Sauerstoffverbindungen in der Hitze oder im naszierenden Zustande unter Bildung von Wasser den Sauerstoff entzieht.

Infolge seiner Leichtigkeit diffundiert (S. 38) der Wasserstoff unschwer durch tierische oder pflanzliche Membranen sowie durch glühende Metallbleche aus Eisen, Platin, Palladium, welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Gruppe des Sauerstoffs.

Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Zweiwertige Elemente, von denen die drei letzteren auch vier- und sechswertig auftreten können und große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten zeigen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes findet Abnahme der Flüchtigkeit, Zunahme des spez. Gewichtes, des Schmelz- und Siedepunktes, sowie der Übergang vom metalloiden Zustande in einen mehr metallischen statt. Alle 4 Elemente geben bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff direkt Verbindungen, die mit Ausnahme des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von säureartigem Charakter sind und bei entsprechend hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Beziehungen der Elemente dieser Gruppe zu den Elementen der Chromgruppe siehe bei letzterer.

1. Sauerstoff oder Oxygenium.

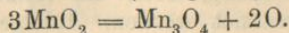
Atomgewicht 16 = O.

Vorkommen. Frei in der Luft (21 Vol.-Proz.); gebunden im Wasser, in den meisten Tier- und Pflanzenstoffen, sowie Mineralien, so daß er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht.

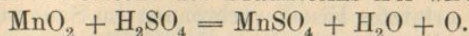
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers; am positiven Pol scheidet sich in derselben Zeit ein Volumen Sauerstoff ab, in welcher sich am negativen Pol zwei Volumina Wasserstoff entwickeln (S. 58).

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd (HgO), welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

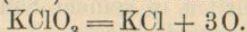
3. Durch Glühen von Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO_2), welcher unter Abgabe von Sauerstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe (Manganoxyduloxyd) übergeht:



4. Durch Erwärmen von Braunstein und Schwefelsäure, wobei sich Mangansulfat (MnSO_4) bildet und die Hälfte des Sauerstoffs des Braunsteins frei wird.



5. Durch Erhitzen von Kaliumchlorat (KClO_3), welches in Kaliumchlorid (KCl) und Sauerstoff zerfällt:



6. Durch Erwärmen von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure oder Kochen von Chlorkalklösung mit Kobaltsalz, oder durch Einwirkung kalter Salzsäure auf ein Gemenge von Baryumsperoxyd und Mangansperoxyd. (Siehe die betreffenden Verbindungen).

7. Baryumsperoxyd (BaO_2) mit Ferricyankalium (siehe dieses) und Wasser zusammengebracht giebt schon in der Kälte einen gleichmäßigen Strom reinen Sauerstoffs.

Darstellungsmethoden zu technischen Zwecken:

1. Erhitzt man Mangansperoxyd und Natriumhydroxyd (NaOH) im Luftstrome, so entsteht Natriummanganat (Na_2MnO_4):

$2\text{NaOH} + \text{MnO}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses wird durch Überleiten von Wasserdampf wieder in Mangansperoxyd, Natriumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt: $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{MnO}_2 + \text{O}$, und der Prozeß kann wiederum beginnen.

2. Leitet man den Dampf der Schwefelsäure (H_2SO_4) über rotglühenden Ziegelstein, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxyd (SO_2), Wasser und Sauerstoff: $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Durch Leiten der Gase durch Wasser wird das Schwefeldioxyd absorbiert und wieder zur Schwefelsäuredarstellung verwendet.

3. Erhitzt man Baryumoxyd (BaO) in einem Luftstrome zur dunklen Rotglut, so verwandelt es sich durch Sauerstoffaufnahme in Baryumsperoxyd (BaO_2), welches bei höherer Temperatur wieder in $\text{BaO} + \text{O}$ zerfällt; erniedrigt man dann die Temperatur und leitet Luft über das BaO , so entsteht wieder Baryumsperoxyd, aus dem abermals wie oben Sauerstoff erhalten werden kann.

4. Mit Hilfe des LINDESCHEN Gegenstromapparates verflüssigte Luft (siehe diese) läßt man durch wiederholte Aufhebung des Druckes teilweise verdampfen; hierbei verflüchtigt sich der Stickstoff infolge seines niedrigeren Siedepunktes rascher wie der Sauerstoff und man erhält so schließlicly eine Flüssigkeit, welche bis 70% Sauerstoff enthält.

5. Durch Erhitzen von Calciumplumbat (CaPbO_4 , siehe dieses) in Kohlendioxydgas (KASSNER'S Methode).

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, 1,106 mal schwerer als Luft, wenig in Wasser löslich, bei etwas unter -118° und einem gleichzeitigen Drucke von 50 Atmosphären sich zu einer hellblauen Flüssigkeit verdichtend. Ein glimmender Holzspan oder glühende Kohle verbrennen darin mit größtem Glanze, entzündeter Schwefel

mit hellem blauen Lichte zu Schwefeldioxyd, Phosphor mit blendend weißer Flamme zu festem Phosphorpentoxyd (P_2O_5) etc. Manche Stoffe, die in der Luft nicht brennen, wie z. B. erhitztes Eisen, verbrennen im Sauerstoff unter Funkensprühen zu Oxyden; da der Sauerstoff der Bestandteil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen natürlich in reinem Sauerstoff alle brennbaren Körper viel energischer.

Geschmolzenes Silber absorbiert das 22fache seines Volums an Sauerstoff, den es erkaltend wieder abgibt.

Oxydation. Alle Elemente, ausgenommen Fluor, verbinden sich mit Sauerstoff; dieser Vorgang heist Oxydation und die entstandenen Verbindungen Oxyde.

Unter Oxydation versteht man aber auch die Entziehung von Wasserstoff durch Sauerstoff, sowie den Eintritt von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff unter Wasserabspaltung.

Die Oxyde der Metalloide sind fast stets Säureanhydride, die der Metalle fast stets Basenanhydride oder Oxyde im engeren Sinne. (Oxyde und Oxydule S. 51.)

Man unterscheidet ferner die sog. indifferenten Oxyde, welche sich sowohl von Metalloiden wie Metallen ableiten und weder Basen noch Säuren bilden können, noch sich direkt mit Säuren zu Salzen verbinden, so z. B. das Stickoxydul, das Mangansuperoxyd, das Bleisuboxyd etc.

Solche indifferente Oxyde sind namentlich die Suboxyde und Superoxyde genannten Verbindungen. Letztere geben leicht Sauerstoff ab und wirken daher stark oxydierend; mit Salzsäure geben sie entweder Wasserstoffsuperoxyd, oder es wird Chlor frei; sauerstoffhaltige Säuren machen aus Superoxyden Sauerstoff frei.

Reduktion nennt man im Gegensatze zur Oxydation die Überführung sauerstoffreicher in sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verbindungen. Man versteht darunter aber auch den Eintritt von Wasserstoff in Verbindungen, sowie den Ersatz von Sauerstoff durch Wasserstoff.

Verbrennung. Jede Oxydation ist als chemischer Vorgang mit Wärmeentwicklung verknüpft. Findet die Oxydation eines Körpers sehr rasch statt, so wird häufig eine so große Wärmemenge entwickelt, daß die chemische Vereinigung unter Lichterscheinung vor sich geht und der Körper, wie man sich populär ausdrückt, verbrennt. Man bezeichnet im gewöhnlichen Leben nur solche Körper

als brennbare, welche, weil sie sich mit Sauerstoff verbinden können, an der atmosphärischen Luft brennen (Verbrennung im engeren Sinne).

Findet die Oxydation eines Stoffes sehr langsam statt, so ist die Gesamtwärmeentwicklung dieselbe, wie bei einer raschen Oxydation; da aber die Wärmeentwicklung in diesem Falle nur langsam vor sich geht, so steigt die Temperatur nicht so hoch, daß Lichtentwicklung eintreten kann, ja häufig ist die Wärmeentwicklung wegen des Verlustes durch Strahlung und Leitung kaum nachweisbar, z. B. beim Rosten des Eisens.

Verwesung nennt man die langsame Oxydation organischer Körper, welche unter Mitwirkung von niederen Organismen stattfindet. Da bei diesem Prozesse die Endprodukte dieselben sind, wie bei der Verbrennung der organischen Körper, so kann man denselben auch als langsamen Verbrennungsprozefs betrachten.

Atmung ist gleichfalls ein langsamer Verbrennungsprozefs. Der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Teile des Kohlenstoffes des Körpers zu Kohlendioxyd, welches durch die Lungen wieder ausgeatmet wird, während die anderen Oxydationsprodukte durch den Harn etc. ausgeschieden werden. Durch diese Oxydation wird die tierische Wärme erzeugt.

Sobald dieser chemische Vorgang aufhört, tritt der Tod ein, und die Körperwärme sinkt auf die Lufttemperatur. Die Pflanzen nehmen das bei der tierischen Atmung, Verbrennung, Verwesung etc. freigewordene Kohlendioxydgas mittelst der Spaltöffnungen der Blätter aus der Atmosphäre auf und zerlegen dasselbe im Lichte in Kohlenstoff, der zum Aufbau ihrer Organe dient, und in Sauerstoff, welcher wieder abgeschieden wird. Die Pflanzen atmen also gewissermaßen Kohlendioxyd ein und Sauerstoff aus und vollziehen demnach einen Reduktionsprozefs.

Verbrennung im weiteren Sinne nennt man jeden von Lichtentwicklung begleiteten chemischen Vorgang. Da das Brennen der Körper auf chemischen Vorgängen beruht, so kann Sauerstoff an der atmosphärischen Luft nicht brennen, da er hier keinen Körper vorfindet, mit dem er sich chemisch verbindet; hingegen brennt Sauerstoff in Wasserstoff, Ammoniak, Schwefeldampf etc., indem er sich mit diesen Stoffen unter starker Wärmeentwicklung verbindet, sobald die zur Einleitung der Verbindung nötige Temperatur, die Entzündungstemperatur vorhanden ist.

Chlorgas verbindet sich nicht direkt mit Sauerstoff, ist daher auch nicht in diesem, folglich auch nicht in der Luft brennbar; hingegen verbindet es sich mit Wasserstoff und brennt daher in diesem, aus denselben Gründen wie Wasserstoff im Chlor brennt; Leuchtgas brennt an der Luft, es brennt folglich auch Luft (d. h. deren Sauerstoff) in Leuchtgas. Es ergibt sich also, daß das Brennen oder die Brennbarkeit nur relative Erscheinungen sind.

Zur Einleitung einer Verbrennung ist eine bestimmte Entzündungstemperatur nötig; ein angezündeter Körper brennt gewöhnlich weiter, weil durch die bei Verbindung der aufeinander wirkenden Massenteilchen freiwerdende Wärme weitere Teilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden.

Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man ein kaltes Metall in eine kleine Flamme hält) läßt sich jede Flamme auslöschen. Hält man über eine Röhre, aus welcher Leuchtgas ausströmt, ein Drahtnetz und zündet das Gas oberhalb des Drahtnetzes an, so kühlen die die Wärme gut leitenden Metalldrähte die Flamme so stark ab, daß die zwischen dem Netze und der Röhre befindlichen Gase sich nicht entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Konstruktion der in den Kohlenbergwerken zum Schutze gegen schlagende Wetter benützten DAVYSchen Sicherheitslampe, einer ringsum mit Drahtnetz umgebenen Öllampe; bringt man dieselbe in ein explosives Gasgemenge, so entzündet sich dasselbe an der Flamme, die Entzündung kann sich aber nicht außerhalb des Drahtnetzes fortpflanzen, da die Gase durch dasselbe unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt werden.

Manche Körper verbrennen mit, manche ohne Flamme, indem sie nur erglühen. Die Flamme ist ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas, daher verbrennen nur solche Körper mit Flamme, welche entweder schon gasförmig sind, oder bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase verwandeln resp. gasförmige Produkte entwickeln können.

Kohle und Eisen verbrennen z. B. nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig sind. Holz, Steinkohle, Talg etc. sind zwar auch nicht flüchtig, verbrennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze gasförmige Zersetzungsprodukte entwickeln.

Die Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend; die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird hauptsächlich durch in der Flamme vorhandene, nicht vergasbare Substanzen, aber auch durch Erhöhung der Temperatur und Dichte der entflammten Gase bedingt.

Eine lichtschwache Flamme kann leuchtend werden, wenn

man in dieselbe feste, nichtflüchtige Körper einführt (z. B. beim Gasglühlicht); daher leuchten alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte geben. So verbrennen Zink und Magnesium mit leuchtender Flamme, da die beim Verbrennen sich bildenden Oxyde nicht vergasbar sind und in der Flamme fein verteilt zur Weißglut erhitzt werden. Wasserstoff und Sauerstoff zusammen komprimiert, verbrennen mit leuchtender Flamme, da die Dichte der Flammengase dann größer ist.

Kühlt man leuchtend brennende Gase ab, so verlieren sie an Leuchtkraft und umgekehrt können nichtleuchtende Gase zum Leuchten gebracht werden, wenn man sie vorher erhitzt. Läßt man z. B. zu leuchtend brennenden Gasen weder brennbare noch die Verbrennung unterhaltende Gase (Stickstoff, Kohlendioxyd) zuströmen, so wird die Flamme nichtleuchtend, und zwar einerseits infolge der Verdünnung des brennenden Gases, andererseits infolge der durch das Zuströmen des indifferenten Gases erzeugten Abkühlung.

Viele Körper, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme brennen, brennen z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme nicht durch den wärmebindenden Stickstoff der Luft verdünnt wird und daher eine höhere Temperatur annimmt, ferner da die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen können, wie in freier Luft.

Das Leuchten der gewöhnlichen Leuchtmaterialien, ausgenommen das Glühlicht, beruht darauf, daß in ihnen fein verteilter Kohlenstoff sich ausscheidet, welcher zur Weißglut erhitzt wird; man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man in die Flamme einen kalten Körper bringt, auf welchen sich dann der Kohlenstoff als Ruß absetzt.

Hieraus erklärt sich auch, weshalb die Flamme des Sumpfgases (CH_4) nicht, die Flamme des Äthylens (C_2H_4) hingegen hell leuchtet; das letztere Gas enthält zweimal soviel Kohlenstoff, als das erstere, und diese größere Menge Kohlenstoff kann, wenn nicht sehr viel Sauerstoff in die Flamme gelangt, nicht sofort verbrennen, sondern scheidet sich im feinverteilten Zustande aus und wird weißglühend.

Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas verbrennen mit nichtleuchtender Flamme, weil ihre Verbrennungsprodukte gleichfalls nur gasförmiger Natur sind.

Beim Gasglühlicht wird ein aus Thorium- und etwas Ceriumoxyd bestehendes Gewebe erhitzt, wobei dasselbe mit intensivem, weißem Lichte leuchtet.

Struktur der Flamme. Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gase, während im Innern der Flamme (wegen Mangel desjenigen Gases, welches die Flamme umgibt und erhält) keine Verbrennung und

somit keine hohe Temperatur eintreten kann. Das Innere einer Flamme besteht aus unverbrannten Gasen.

Die gewöhnliche leuchtende Flamme besteht aus 3 Theilen; der innere dunkle Teil besteht aus den noch unverbrannten Gasen (Kohlenwasserstoffen, besonders Äthylen), die sich durch Zersetzung des Wachses oder Talges etc. durch die Wärme bilden; hierauf folgt ein leuchtender Mantel, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Das Äthylen (C_2H_4) zerfällt hier zu Sumpfgas (CH_4) und Kohle (C); ersteres verbrennt vollständig, während die ausgeschiedene Kohle zu Weißglut erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist; dieser Teil heißt Reduktionsflamme, weil sauerstoffhaltige Körper in ihn eingeführt ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff abgeben.

In der äußersten, nicht leuchtenden, bläulich gefärbten Hülle, welche ringsum von Luft umgeben ist, findet vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd statt. Die bläuliche Färbung rührt von dem entstandenen Kohlenoxyd her, welches hier zu Kohlendioxyd verbrennt; dieser Teil heißt Oxydationsflamme, weil in ihn eingeführte Körper sich dort oxydieren.

Die Temperatur verschiedener Flammen ist eine sehr verschiedene und hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die kaum sichtbare Knallgasflamme, in welcher Platin schmilzt, zeigt.

Leitet man in das Innere einer Leuchtgasflamme genügend Luft, so wird dieselbe infolge der vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie der Verdünnung (S. 67) der Gase nichtleuchtend, die Temperatur der Flamme ist aber bedeutend höher geworden. Hierauf beruht die Konstruktion des in den Laboratorien gebrauchten BUNSENSchen Gasbrenners, in welchem ein Gemenge von Luft und Leuchtgas zur Verbrennung gelangt.

Ähnlich ist die Anwendung des Lötrohres, einer Metallröhre, durch welche man Luft in eine Leuchtgas- oder Spiritusflamme bläst und zugleich die Flamme seitwärts auf den zu erhaltenden Gegenstand ablenkt. Dieser wird oxydiert, wenn man ihn in den äußeren Teil der Flamme hält, da hier Sauerstoffüberschuss vorhanden ist; hingegen wird er reduziert, wenn man ihn in die innere leuchtende Flamme hält, da hier freier Kohlenstoff oder reduzierend wirkende Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

Ozon oder aktiver Sauerstoff. Sauerstoff ist noch in einer zweiten Modifikation bekannt, welche wegen ihrer kräftigeren oxydierenden Wirkung aktiver Sauerstoff und wegen ihres Geruches Ozon ($\acute{o}\zeta\epsilon\upsilon\nu$, riechen) heißt.

Vorkommen. In Wald- und Landluft, besonders reichlich in Seeluft, kaum in der Stadtluft; in der Luft bei Blitzschlägen (der sog. Schwefelgeruch); ferner entsteht es bei Oxydationsvorgängen und Verbrennungserscheinungen in reinem Sauerstoff. 50 000 Liter Luft enthalten im günstigsten Falle einige Milligramme Ozon.

Ozon bildet sich immer, wenn gröfsere Mengen Wasser rasch verdampfen, wodurch sich sein Vorkommen in der Luft erklärt; in der Nähe von Gradierhäusern (siehe Kochsalz) macht es sich häufig durch seinen Geruch bemerklich. Die meisten bisher dem Ozon der Luft zugeschriebenen Prozesse, so z. B. die Rasenbleiche, sind nach neueren Forschungen auf Wasserstoffsperoxyd zurückzuführen (siehe auch dieses).

Terpentinöl und verschiedene andere ätherische Öle absorbieren Sauerstoff und führen denselben in Ozon über, welches sie unverändert in Lösung halten.

Darstellung. Es wird nie reines Ozon, sondern nur (höchstens 5,6%) Ozon enthaltender Sauerstoff erhalten.

1. Man läßt elektrische Funken durch Sauerstoff schlagen. In gröfserer Menge erhält man Ozon bei der sog. dunklen Entladung des Induktionsstromes in besonderen Apparaten, indem man Sauerstoff starkgespannter Elektrizität ohne Funkenbildung aussetzt.

2. Bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt es sich neben dem Sauerstoff am + Pole.

3. Man leitet Sauerstoff durch eine Glasröhre, welche mit Wasser befeuchtete Phosphorstangen enthält.

4. Durch Eintragen von Baryumdioxyd oder Kaliumpermanganat in kalte konz. Schwefelsäure.

5. Durch Leiten von Sauerstoff über erhitztes Mangan-speroxyd (MnO_2) oder Mennige (Pb_3O_4).

Eigenschaften. Farbloses, in längeren Schichten bläuliches Gas, eigentümlich chlorähnlich riechend, reichlich löslich in ätherischen und fetten Ölen, nur wenig in Wasser; von letzterem wird das meiste Ozon in gew. Sauerstoff verwandelt, ohne dafs Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 , gebildet wird. In nicht zu verdünntem Zustande greift es die Schleimhäute heftig an, bewirkt Entzündung derselben und selbst Blutspeien. Während sich der ge-

wöhnliche Sauerstoff meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern vereinigt, wirkt Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur (namentlich wenn es feucht ist) oxydierend; blankes Silber verwandelt es in schwarzes Silbersuperoxyd, weißes Bleihydroxyd in braunes Bleisuperoxyd, schwarzes Bleisulfid (PbS) in weißes Bleisulfat (PbSO₄) etc.; es zerstört alle Pflanzenfarbstoffe durch Oxydation und oxydiert alle organischen Substanzen, weshalb Kautschukschläuche bei der Darstellung vermieden werden müssen.

Unterwirft man Ozon oder ozonisierte Luft bei starker Abkühlung einem Drucke von 150 Atmosphären oder kühlt man auf -181° ab, so verdichtet sich das Ozon zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Leitet man Ozon durch eine über 400° erhitze Glasröhre, so wird es wieder vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, wobei das Volumen sich um die Hälfte vergrößert, ferner ist das spezifische Gewicht des Ozons um die Hälfte größer, als das des Sauerstoffs, also 24 statt 16, folglich das Molekulargewicht des Ozons 48; hieraus folgt, dafs in einem Molekül Ozon 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, weshalb auch 2 Vol. Ozon 3 Vol. gewöhnlichen Sauerstoff liefern.

Zur Bildung des Ozons bedarf es bedeutender Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität etc.; hieraus erklärt sich die größere chemische Aktivität desselben, da bei Oxydationen mit Ozon 32,4 Kalorien mehr frei werden als mit Sauerstoff. (S. 33.)

Erkennung. Ozon läßt sich durch seine Einwirkung auf Kaliumjodid (KJ) nachweisen; letzteres wird durch Sauerstoff nicht verändert, durch Ozon dagegen wird das Kalium oxydiert und das Jod in Freiheit gesetzt: $O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2$; freies Jod läßt sich in geringster Menge nachweisen durch seine Eigenschaft, Stärkemehl tiefblau zu färben; man nimmt daher zum Nachweise von Ozon Papierstreifen, welche in Jodkaliumlösung und Stärkekleister getaucht sind; bei geringeren Ozonmengen färbt sich das Papier schwach rötlich oder bläulich, bei größeren tiefblau; ferner bläut Ozon Papier, das mit alkoholischer Guajakharzlösung befeuchtet ist.

Da aber Chlor, Brom und gewisse Oxyde des Stickstoffs gleichfalls sofort Jodkaliumstärke und Guajakharz bläuen, so hat man mit Thalliumhydroxyd getränktes Papier empfohlen, welches nur durch Ozon braun oder mit Tetramethylparaphenyldiamin getränktes Papier, welches nur durch Ozon violett werden soll. Zuverlässig ist die HOUZEAUSCHE Reaktion, die auf der Blaufärbung von, mit Jodkaliumlösung getränktem, violetten Lackmuspapier beruht, welche durch das aus dem Jodkalium durch Ozon entstehende Kaliumhydroxyd hervorgerufen wird (Prozess S. 70).

Wasserstoffsuperoxyd bringt alle erwähnten Reaktionen ebenfalls, aber langsamer, hervor, hingegen wird blankes Silber nur durch Ozon geschwärzt (S. 70).

Allotropie (ἀλλοτροπος, anders beschaffen) heisst die Eigenschaft mancher Elemente in Formen (allotropischen Modifikationen) aufzutreten, welche sich sowohl chemisch wie physikalisch ganz verschieden verhalten; die Allotropie kommt meistens dadurch zu Stande, daß (wie beim Ozon und Sauerstoff) die Anzahl der Atome im Moleküle bei den verschiedenen Modifikationen eine verschiedene ist.

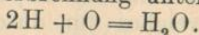
Isomerie (ἴσος, gleich, μέρος, Teil) heisst die Eigenschaft mancher chemisch gleichartig zusammengesetzter Körper, in Formen aufzutreten, welche verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen; die Isomerie kommt durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Moleküle zu Stande (siehe Abt. 3).

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Wasser, H_2O . Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 .

Wasser, H_2O oder H^+O^-H . *Vorkommen.* Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf der Erde. Es findet sich als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, in Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Eis, Schnee, Hagel, Reif, sowie stets als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Kristallwasser in den Mineralien und als allgemeiner Bestandteil aller Pflanzen und Tiere. Wasser ist ferner eines der Produkte der Verbrennung aller organischen Körper, des Atemprozesses der Tiere, der Vereinigung von Säuren mit Basen (S. 54 b.) etc.

Darstellung. 1. Durch Verbrennen von Wasserstoff an der Luft. Es ist natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält.



2. Durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff (Synthese des Wassers). Diese Mischung, welche aufbewahrt werden kann, ohne sich zu verbinden, heisst Knallgas, da sich die beiden Gase unter heftigem Knall und starker Explosion augenblicklich vereinigen, wenn man sie durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken entzündet.

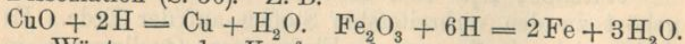
Verwandelt man das gebildete Wasser durch Erhitzen in Dampf, so ergiebt sich, dafs aus 3 Vol. Knallgas 2 Vol. Wasserdampf entstanden sind (S. 17).

In Glaskugeln eingeschmolzenes Knallgas explodiert nicht, wenn man dieselben in kochende Substanzen wirft, deren Siedepunkt unter 518° liegt. Die Explosionstemperatur des Knallgases liegt zwischen 518° und 606° .

Die dabei erzeugte Temperatur beträgt gegen 3000° , die entwickelte Wärmemenge 68 grofse Kalorien (S. 34).

Von dieser hohen Temperatur wird bei dem sog. Knallgasgebläse Gebrauch gemacht. Die beiden Gase sind hier getrennt in zwei Gefäfsen enthalten und treffen erst in dem Punkte, wo die Verbrennung stattfindet, zusammen, da andernfalls durch die hohe Temperatur das ganze Gemisch sich entzünden und explodieren würde. Viele schwerschmelzende Metalle, wie Platin, werden in diesem Gebläse zum Schmelzen gebracht, gebrannter Kalk (Calciumoxyd) oder Zirkondioxyd wird darin zur stärksten Weißglut erhitzt und strahlt ein höchst intensives Licht aus, welches zu Projektionen etc. benutzt wird (DRUMMONDS Kalklicht, Zirkonlicht).

3. Leitet man Wasserstoff über glühende Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd (CuO), Eisenoxyd (Fe_2O_3), so werden diese unter Wasserbildung zu Metallen reduziert (siehe Dissoziation (S. 36). Z. B.



Wägt man das Kupferoxyd vor und nach dem Versuche, ferner das gebildete Wasser, so muß der Gewichtsverlust des Kupferoxyds die in dem entstandenen Wasser vorhandene Sauerstoffmenge ausdrücken.

4. Um im Grofsen chemisch reines Wasser (Aqua destillata*) darzustellen, destilliert man gewöhnliches

*) Die officinellen, d. h. in das „Arzneibuch f. d. Deutsche Reich“ aufgenommenen Körper sind mit * bezeichnet.

Wasser, d. h. man verwandelt es in einer Retorte durch Kochen in Dampf und verdichtet den Dampf wieder in einer abgekühlten Vorlage. Hierbei bleiben alle gelösten Salze etc. in der Retorte zurück, da sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, während mit dem zuerst entstandenen Dampfe die im Wasser gelösten Gase (Luft, Kohlendioxyd und Ammoniak) entweichen, weshalb der erste Teil des Destillates zu verwerfen ist.

Destillieren heißt eine Flüssigkeit durch Erhitzen in Dampf verwandeln und die Dämpfe durch Abkühlung wieder verflüssigen. Zweck der Destillation ist eine Trennung flüchtiger Flüssigkeiten von in ihnen gelösten, nicht flüchtigen Körpern.

Rektifikation heißt eine wiederholte Destillation einer Flüssigkeit behufs vollkommener Befreiung derselben von Beimengungen.

Fraktionierte Destillation heißt die Trennung eines Gemisches flüchtiger Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte durch Destillation, wobei die niedrig siedenden zuerst übergehen.

Trockene Destillation heißt die Zersetzung organischer, nichtflüchtiger Verbindungen durch Hitze bei Luftabschluß, wobei feste, flüssige und gasförmige Produkte erhalten werden.

Sublimation heißt die Trennung flüchtiger und nichtflüchtiger fester Substanzen voneinander durch Erhitzen. Sie unterscheidet sich von der Destillation dadurch, daß das Produkt der Abkühlung, das Sublimat, wieder fest ist.

Destillierte Wasser, *Aqua destillatae. Durch Destillation von Wasser mit Pflanzenteilen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen enthalten, erhält man wässrige Destillate, welche den Geruch und Geschmack der verwendeten Substanzen besitzen und in der Medizin Anwendung finden, z. B. Bittermandelwasser (*Aqua Amygdalarum amararum), Zimtwasser (*Aqua Cinnamomi), Fenchelwasser (*Aqua Foeniculi), Pfefferminzwasser (*Aqua Menthae piperitae), Rosenwasser (*Aqua Rosae).

Eigenschaften. Reines Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, in dünnen Schichten farblos, in Schichten von 6—8 Meter aber deutlich von blauer Farbe; es ist kaum zusammendrückbar, ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektrizität; es ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch alkalische Eigenschaften, bildet aber mit basischen Oxyden Basen, mit säurebildenden Oxyden Säuren (S. 52 u. 54).

Bei 0° erstarrt es unter normalen Verhältnissen (siehe S. 74), bei 100° verwandelt es sich in Dampf, bei sehr hoher Temperatur kann es, analog vielen anderen Verbindungen, in seine Elemente zerlegt werden; diese Zer-

legung beginnt gegen 1000° und ist bei 2500° halb vollendet (siehe „Dissoziation“ S. 35).

Der Schmelzpunkt fester Körper ist bei konstantem Drucke (S. 75) konstant, hingegen fällt die Erstarrungstemperatur eines Körpers mit der Schmelztemperatur desselben nicht immer zusammen; bei manchen Körpern kann eine Abkühlung unter ihre normale Erstarrungstemperatur erreicht werden, ohne daß dieselben fest werden; man kann z. B. Wasser bei Vermeidung jeder Erschütterung weit unter 0° abkühlen ohne daß es gefriert; beim Erschüttern verwandelt es sich dann aber plötzlich in Eis, wobei seine Temperatur wieder bis auf den Schmelzpunkt steigt. Substanzen, welche unter gewissen Bedingungen auch unterhalb ihres Schmelzpunktes, der zugleich ihr normaler Erstarrungspunkt ist, geschmolzen bleiben, heißen unterkühlte oder überschmolzene (siehe S. 40).

Die Alkali- und Erdalkalimetalle zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, die übrigen unedlen Metalle (ausgenommen Blei, Wismut, Kupfer), ferner Kohle erst bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Wasserstoff. Wasser dient als Einheit bei der Bestimmung des spezif. Gewichtes fester und flüssiger Körper, sowie bei der Bestimmung der spezif. Wärme aller Körper, da es die größte spezif. Wärme besitzt (S. 21).

Leitet man den galvanischen Strom durch angesäuertes Wasser, so entwickelt sich in derselben Zeit am negativen Pol doppelt soviel Wasserstoffgas, wie am positiven Pol Sauerstoffgas (Analyse des Wassers).

Eis ist erstarrtes Wasser. Wenn Wasser aus dem flüssigen in den starren Zustand übergeht, dehnt es sich aus; 1 Vol. Wasser von 0° giebt 1,07 Vol. Eis von 0° ; Eis hat also das spez. Gew. 0,93 und schwimmt auf Wasser. Eis ist kristallisierbar; die Eisblumen an den Fenstern und die Schneeflocken bestehen aus einer Anzahl regelmässig gruppiertes Kriställchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören.

Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren bringt große mechanische Wirkungen in der Natur hervor, indem das zwischen Gesteine eindringende Wasser beim Gefrieren dieselben zersprengt. Durch Wiederholung dieses Prozesses zerfallen große Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke und verwittern dann rascher.

Bomben, mit Wasser gefüllt und dicht verschlossen, werden beim Abkühlen unter 0° zersprengt.

Das Wasser besitzt seine größte Dichte bei 4° C.

Über und unter 4° dehnt es sich wieder aus; Wasser von 9° hat dieselbe Dichte wie Wasser von 0° .

Das Gewicht von 1 Kubikcentimeter Wasser bei 4° C. ist jetzt allgemein als Gewichtseinheit angenommen und heisst ein Gramm.

Die merkwürdige Ausnahme des Wassers vom Gesetze der Ausdehnung ist, so gering sie auch ist, von bedeutendem Einflusse auf den Haushalt der Natur. Wird nämlich die Oberfläche der Landseen und Flüsse abgekühlt, so wird das Wasser an deren Oberfläche schwerer und sinkt, während wärmeres leichteres Wasser an die Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse 4° beträgt. Findet nun noch weitere Abkühlung statt, so bleibt das kältere Wasser an der Oberfläche, und nur diese erstarrt zu Eis. Nähme die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zu, so würde die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und in Eis verwandelt; die Sommerwärme würde nicht genügen, diese Eismassen aufzutauen, und das Klima Europas würde dem der Polarregion ähnlich.

Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt, und hat sein Maximum der Dichte bei einer anderen Temperatur als 4° ; so liegt dieselbe z. B. beim Meerwasser unter 0° , aber die ungeheure Wassermasse des Ozeans wird nie bis zum Gefrierpunkt abgekühlt (s. S. 40).

Wenn Wasser aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so findet aufser der Volumverminderung auch ein Verschwinden von Wärme statt.

Mischt man 1 Kilo Wasser von 0° und 1 Kilo Wasser von 79° , so erhält man 2 Kilo Wasser von $39,5^{\circ}$. Mischt man aber 1 Kilo Eis von 0° und 1 Kilo Wasser von 79° , so erhält man 2 Kilo Wasser von 0° . Es ist also die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, für das Gefühl vollständig verschwunden. Die Schmelzwärme des Wassers ist also gleich 79 Wärmeeinheiten (S. 33).

Viele feste Körper gehen beim Erhitzen an der Luft direkt in Dampf über ohne zu schmelzen; bei solchen Körpern (z. B. dem Arsenmetall, dem Arsenioxyd und vielen Kohlenstoffverbindungen) ist die Tension der bei ihrer Schmelztemperatur entstehenden Dämpfe bereits grösser als der Luftdruck, weshalb sie nur unter vermehrtem Druck (z. B. in einem verschlossenen Rohr) geschmolzen werden können. Andererseits können durch Verminderung des Luftdruckes alle für gewöhnlich schmelzbaren Körper direkt in Dampfform gebracht werden; z. B. schmilzt Eis bei 0° und hat dabei eine Tension von 4,6 mm (S. 76), wird aber der äussere Druck vermindert (z. B. unter der Luftpumpe im Vakuum) so verdampft Eis direkt ohne zu schmelzen. Die Schmelz-

temperatur aller Körper ist bei einem bestimmten Drucke konstant. Der Druck unterhalb welchem feste Körper nicht mehr schmelzen, sondern direkt verdampfen heißt der kritische Druck fester Körper.

Wasserdampf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Wasser sowohl wie Eis, verwandelt sich also in Dampf. Dieser Übergang in Dampfform muß notwendigerweise von Wärmebindung begleitet sein, und die kühlere Temperatur der Küstländer rührt daher von der Verdunstung des Meerwassers her. Infolge der Mitverdunstung von Wasser sind die aus wässrigen Flüssigkeiten entwickelten Gase stets feucht (S. 58).

Gas und Dampf. Unter Dampf versteht man ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seiner kritischen Temperatur (S. 59), d. h. ein Dampf kann durch Druckerhöhung allein verflüssigt werden, ein Gas aber nur durch Druckerhöhung unter Mitwirkung von Abkühlung.

Beim Übergange von Wasser von 100° in Dampf von 100° wird ebenso wie beim Übergange von Eis in Wasser von 0° eine bedeutende Wärmemenge gebunden. Diese wird beim Verflüssigen des Wasserdampfes wieder frei. 1 Kilo Wasserdampf von 100° erwärmt beim Übergange in Wasser von 100° 5,36 Kilo Wasser von 0° auf 100° oder 536 Kilo um 1° oder 1 Kilo um 536°. Die Verdampfungswärme des Wassers beträgt demnach 536 Wärmeeinheiten. 1 Vol. Wasser von 100° liefert 1696 Vol. Wasserdampf von 100°. Der Wasserdampf ist farblos und durchsichtig wie die sog. Gase, z. B. Sauerstoff, Luft; 1 Liter wiegt 0,806 g.

Tension, Spannkraft oder Dampfdruck nennt man den Druck, den ein gesättigter Dampf auf seine Umhüllung ausübt.

Die Spannkraft der Dämpfe wird durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten und beträgt beim Wasserdampf bei:

- 20°	0,93 mm	111,7°	1,5 Atmosph.
0°	4,60 "	120,6°	2,0 "
+ 20°	17,40 "	144,6°	4,0 "
40°	54,90 "	180,3°	10,0 "
90°	524,45 "	213,0°	20,0 "
100°	760 "	365,0°	194,6 "

Bei höheren Temperaturen bringt also die gleiche Wärmezufuhr eine weit größere Vermehrung der Spannkraft hervor, als bei niedrigen Temperaturen. Oberhalb 365° kann Wasserdampf durch keinen Druck mehr verflüssigt werden; 365° ist die kritische

Temperatur, 194,6 Atmosph. der kritische Druck des Wasserdampfes (S. 59). Da das Sieden einer Flüssigkeit erfolgt, wenn die Spannkraft ihrer Dämpfe so groß ist, wie der Druck, der auf ihr lastet, so siedet Wasser z. B. bei einem Drucke von 20 Atmosphären erst bei 213°.

Ungesättigte Dämpfe, also z. B. solche, welche nicht in Berührung mit dem flüssigen Teile derselben Substanz stehen, verhalten sich gegenüber Druck- und Temperaturänderungen wie Gase, vorausgesetzt, daß sie weit genug von ihrem Sättigungspunkte entfernt sind.

Löst man in einer Flüssigkeit einen festen Körper, so erweist sich die Dampftension kleiner als diejenige der reinen Flüssigkeit und dementsprechend besitzen diese Lösungen auch einen höheren Siedepunkt (Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung; siehe S. 18).

Kristallwasser heißt das in vielen krystallisierten Körpern enthaltene, chemisch gebundene Wasser, welches in bestimmter Beziehung zur Kristallform steht.

Die Menge Wasser, welche ein Salz aus derselben Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur bei seiner Kristallisation aufnimmt, ist stets gleich groß; bei verschiedener Temperatur kann sich dasselbe Salz mit dementsprechend verschiedenen Wassermengen vereinigen und zeigt dann, nach seinem Wassergehalt, verschiedene Kristallformen; z. B. krystallisiert Mangansulfat über 20° als $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in tetragonalen Krystallen, zwischen 7 und 20° als $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in triklinen Krystallen, unter 6° als $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Krystallen.

Konstitutionswasser oder Halhydratwasser heißt derjenige Teil des Kristallwassers, welcher fester gebunden ist, und der, wenn er abgegeben ist, die Eigenschaften der zugehörigen Substanz mehr zu ändern befähigt ist, als der übrige Teil (siehe Magnesiumsulfat).

Verwittern nennt man den Verlust an Kristallwasser, welchen manche Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft erleiden; sie behalten dabei zuweilen ihre Form, werden aber glanzlos und undurchsichtig, meistens jedoch zerfallen sie zu Pulver.

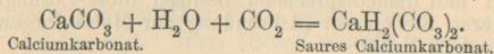
Hygroskopisch nennt man Salze, welche mit Be gierde Wasser aus der Luft anziehen, so daß sie häufig, wenn sie sehr löslich sind, darin zerfließen.

Natürliches Wasser. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist nicht rein, sondern es löst von den Erdschichten, die es durchfließt, mehr oder weniger auf; außerdem enthält es Kohlendioxyd und Luft. Man unter-

scheidet hartes Wasser, d. h. solches, welches viele Calcium- und Magnesiumsalze in Lösung hält und weiches Wasser, welches wenig feste Bestandteile enthält.

1. Regen- und Schneewasser (Meteorwasser) ist fast reines Wasser; es enthält nur etwas Luft, Kohlendioxyd und Ammoniumnitrat.

2. Brunnen- oder Grundwasser ist meist hartes Wasser; es löst mit Hilfe des absorbierten Kohlendioxyds (CO_2) in reinem Wasser unlösliches Calcium- und Magnesiumkarbonat in Form von sauren Karbonaten, z. B.



Ferner enthält es meist Gips (Calciumsulfat) etc. Beim Kochen des Wassers entweicht Kohlendioxyd, wodurch die Karbonate wieder unlöslich werden und sich niederschlagen, während die Sulfate gelöst bleiben; die Härte ist also durch Kochen geringer geworden.

Absolute oder Gesamthärte ist die Härte des Wassers vor dem Kochen, permanente oder bleibende Härte diejenige nach dem Kochen, temporäre oder vorübergehende Härte die beim Kochen verschwindende. Man bestimmt die Härte eines Wassers durch Zusatz einer alkoholischen Seifenlösung, deren Wirkungswert mit einem Kalksalze festgestellt ist; es bildet sich unlösliche Kalkseife, und erst, wenn alle Calcium- und Magnesiumsalze gefällt sind, bildet sich ein bleibender feinblasiger Schaum. Man bemisst die Härte nach sog. Härtegraden. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Gewtl. Calciumoxyd, CaO , in 100 000 Gewtl. Wasser.

Wegen der Bildung unlöslicher Kalkseifen ist hartes Wasser zum Waschen nicht brauchbar (siehe Seife); Hülsenfrüchte kochen in demselben nicht weich, da die Eiweißstoffe derselben mit den Kalksalzen unlösliche, harte Verbindungen bilden.

3. Flufswasser ist weich, obgleich es zum größten Teil aus hartem Wasser entstanden ist; letzteres verliert nämlich während des Fließens das Kohlendioxyd und folglich die Karbonate. Unterhalb von Städten enthält es viele organische Stoffe.

4. Mineralwässer nennt man natürliche Wässer, welche entweder größere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe enthalten oder eine höhere Temperatur besitzen als gewöhnliches Wasser, und deshalb zu Heilzwecken dienen.

Man unterscheidet hauptsächlich:

- a. Thermen; dieselben haben, wo sie zu Tage treten, höhere Temperatur, als die sie umgebende Atmosphäre.
- b. Sauerlinge; dieselben enthalten besonders viel freie Kohlensäure; die alkalischen außerdem kohlensaures Natrium, die salinischen Kochsalz, die alkalisch-salinischen kohlensaures und schwefelsaures Natrium oder Kochsalz.
- c. Bitterwässer, viel Magnesiumsalze enthaltend.
- d. Schwefelwässer, Schwefelwasserstoff enthaltend.
- e. Solen, Kochsalz, auch Brom- und Jodsalze enthaltend.
- f. Stahlwässer, Eisensalze enthaltend.

5. Meerwasser unterscheidet sich von allen anderen natürlichen Wässern durch seinen hohen Kochsalzgehalt, der fast konstant für alle Weltmeere ist und durchschnittlich 2,7 Proz. beträgt; ferner enthält es Brom-, Jod-, Calcium-, Magnesiumverbindungen etc., so daß sein Gehalt an festen Stoffen etwa 3,5 Proz. ausmacht; infolge seines salzigen Geschmackes ist es ungenießbar.

6. Trinkwasser. Als solches wird nicht nur Quellwasser verwendet, sondern, wo es sich um die Versorgung ganzer Städte handelt, auch häufig Wasser aus Flüssen und Seen. Solches Wasser wird von den beigemengten unlöslichen Substanzen durch Filtration gereinigt, indem man es durch Behälter leitet, welche oben Sand, dann Kies, dann kleine und unten große Steine enthalten. Zur Reinigung des Trinkwassers für den häuslichen Gebrauch werden vielfach Filter von Kohle oder Eisenschwamm verwendet, wodurch das Wasser klarer und besserschmeckend wird; jedoch werden wirklich schädliche Stoffe bei allen Filtrationen kaum vernichtet.

Gutes Trinkwasser muß klar, farb- und geruchlos sein, einen (durch gelöstes Kohlendioxyd verursachten) frischen Geschmack besitzen, darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und nur Spuren von Chlor-, Salpetersäure- und Schwefelsäureverbindungen, sowie organischen Substanzen enthalten und soll nicht zu hart sein; der Verdunstungsrückstand darf unter dem Mikroskop keine Pilzsporen, organisierte Partikelchen oder bewegliche Infusorien erkennen lassen.

Alles natürliche Wasser enthält organische Stoffe in Lösung, welche entweder Zersetzungsprodukte von pflanzlichen oder von tierischen Substanzen sind. Diese Zersetzungsprodukte sind vorwiegend die oben erwähnten Substanzen. Es ist ein Trinkwasser nicht deshalb zu verwerfen, weil obige Verbindungen in ihm enthalten sind, sondern weil das Vorhandensein dieser Stoffe eine Vermischung des Wassers mit tierischen Zersetzungsprodukten,

welche direkt kaum nachweisbar sind, vermuten läßt. Es ist zwar hierdurch nicht nachgewiesen, daß die Stoffe, welche epidemische Krankheiten, wie Cholera, Typhus etc., hervorrufen, in solchem Wasser enthalten sind, immerhin ist aber Wasser, das tierische Zersetzungsprodukte enthält, verdächtig.

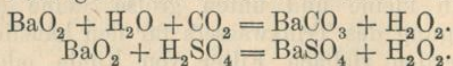
So ist z. B. alles Trinkwasser, welches mehr als 2 Teile Chlor (gebunden an Metalle) auf 100 000 Teile enthält, vorausgesetzt, daß es nicht aus salzführenden Schichten oder in der Nähe des Meeres entspringt, verdächtig. Das Kochsalz, NaCl, der Nahrung wird wieder durch den Urin und Kot entfernt, und deshalb liegt für Chlorverbindungen enthaltendes Wasser der Verdacht vor, daß es mit dem Inhalte von Senkgruben in Berührung kam.

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 oder $H'O'O'H$.

Vorkommen. In sehr geringen Mengen in der Luft im Regen und Schnee; es bildet sich wohl bei den meisten Prozessen, bei denen Ozon entsteht, indem Sauerstoffmoleküle gespalten werden und die naszierenden Sauerstoffatome geringe Mengen Wasser zu Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoffmoleküle zu Ozon oxydieren.

Darstellung. 1. In geringer Menge wird es erhalten bei der Ozondarstellung durch Phosphor sowie bei der Elektrolyse des Wassers.

2. Man leitet Kohlendioxyd zu in Wasser suspendiertem Baryumsperoxyd (BaO_2) oder trägt letzteres in verdünnte, kalt gehaltene Schwefelsäure ein (S. 69):



Man filtriert von dem ausgeschiedenen unlöslichen Baryumkarbonat oder Baryumsulfat ab, konzentriert die erhaltene verdünnte Lösung zuerst durch Verdampfen auf dem Wasserbade und dann im luftverdünnten Raume, bis sie 50% H_2O_2 enthält. Hierauf entzieht man mit Äther das H_2O_2 und destilliert nochmals im Vakuum.

3. Durch Auflösen von Natriumsperoxyd (NaO_2) in Weinsäurelösung erhält man eine verdünnte Lösung von H_2O_2 und weinsaurem Natrium.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, bittere, sauer reagierende, sirupöse, die Haut reizende, an der Luft verdunstende, in dicker Schicht blaue Flüssigkeit von 1,5 spez. Gewicht, die selbst bei -30° nicht erstarrt. Enthält Wasserstoffsperoxyd auch nur Spuren von festen Stoffen irgend welcher Art, so beginnt es auch im ver-

dünnten Zustände schon bei $+20^{\circ}$ sich langsam, bei stärkerem Erwärmen unter Aufbrausen, ja selbst Explosion, in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen. Diesen Zerfall erzeugen auch manche gepulverte Metalle, wie Platin, Gold, Silber, sowie einige Superoxyde, indem sie augenblicklich stürmische Sauerstoffentwicklung hervorrufen, ohne dabei selbst verändert zu werden (Katalyse S. 8).

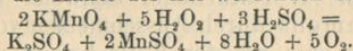
Es wirkt kräftig oxydierend, da infolge seiner leichten Zersetzbarkeit naszierender Sauerstoff auftritt, und bleicht daher viele pflanzliche und tierische Farbstoffe (z. B. Haare, Straußenfedern, und dient deshalb auch zum Blondfärben dunkler Haare), verwandelt schwarzes Bleisulfid in weißes Bleisulfat (Anwendung zum Regenerieren dunkel gewordener Ölgemälde), arsenige Säure in Arsensäure etc.; aus Bleiacetatlösung fällt es braunes Bleisuperoxyd (PbO_2), welches durch überschüssiges H_2O_2 wieder in helles Bleioxyd übergeht (siehe unten). Die Wirkung der Rasenbleiche, früher dem Ozon zugeschrieben, beruht auf H_2O_2 .

Es wirkt aber auch kräftig reduzierend auf mehrere unbeständige Oxyde und Superoxyde, sowie auf die sauerstoffreichen Verbindungen mancher Metalle, indem sich die in diesen Körpern nur lose gebundenen O-Atome in Berührung mit H_2O_2 mit dessen einem lose gebundenen O-Atom zu freien O-Molekülen vereinigen.

So zersetzt es sich z. B. mit Ozon allmählich zu Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Silberoxyd (Ag_2O) verwandelt es unter Sauerstoffentwicklung in metallisches Silber: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Rotes Kaliumpermanganat (KMnO_4) führt es bei Gegenwart von Schwefelsäure (H_2SO_4) in farbloses Manganosulfat (MnSO_4) über, wobei es die Hälfte des frei werdenden Sauerstoffs liefert:



Diese Erscheinung, daß zwei sauerstoffreiche Verbindungen bei ihrem Zusammentreffen Sauerstoff entwickeln können, wurde erst durch die Molekulartheorie (S. 14) verständlich gemacht.

Hydrogenium peroxydatum ist eine 3,2–5 Proz. H_2O_2 enthaltende wässrige Lösung, welche wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften Verwendung findet. Zusatz von etwas Mineralsäure macht die Lösung haltbarer.

Erkennung. 1. An der sofortigen Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleister oder alkoholischer Guajakharz-

lösung, sowie der Entfärbung von Indigolösung nach Zusatz von Ferrosulfatlösung. (Ozon giebt diese Reaktionen schon ohne Ferrosulfatzusatz, siehe auch S. 70.)

2. Schüttelt man etwas Chromsäurelösung bei Gegenwart von H_2O_2 mit Äther, so wird der Äther blau. Die rote Chromsäure wird wahrscheinlich durch H_2O_2 zu blauer Überchromsäure, $HCrO_4$, oxydiert, welche sich in Äther löst, bald aber wieder zerfällt.

2. Schwefel.

Atomgewicht 32 = S.

Vorkommen. 1. Frei, mitunter krystallisiert, meist aber mit erdigen Stoffen gemengt, in Kalk, Gips, Mergel eingelagert; ferner in der Nähe erloschener oder noch thätiger Vulkane, namentlich in Sizilien und Island. Vulkanische Gase enthalten immer Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S), welche sich beim Zusammenreffen unter Schwefelabscheidung zersetzen: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$. Wahrscheinlich ist aller in der Natur vorkommende gediegene Schwefel so entstanden.

2. Gebunden an Metalle in vielen Mineralien, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften als Blenden, Glanze und Kiese unterschieden werden.

3. In Form schwefelsaurer Salze, namentlich als Calciumsulfat (Gips), welches mächtige Gebirgslager bildet.

4. Gebunden an andere Elemente im Tier- und Pflanzenreiche in geringer Menge, besonders in den Albuminstoffen, im leimgebenden Gewebe, den Muskeln, Haaren, Epidermoidalgebilden und der Galle.

Darstellung. 1. Natürlicher Schwefel wird am Orte des Vorkommens durch Ausschmelzen von den erdigen Beimengungen zum größten Teile befreit und kommt in unregelmäßigen Brocken als Rohschwefel in den Handel. Der Rohschwefel wird weiter in Fabriken durch Destillation gereinigt (raffiniert), indem er in eisernen Retorten erhitzt und der entweichende Schwefeldampf in gemauerten Kammern verdichtet wird.

Wird diese Destillation langsam geleitet, so steigt die Temperatur in den Kammern nicht bis zum

Schmelzpunkte des Schwefels, der eintretende Schwefeldampf wird verdichtet und fällt (ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt) als feines kristallinisches Pulver zu Boden und kommt als Schwefelblumen, Flores Sulfuris, *Sulfur sublimatum in den Handel.

Geschieht die Destillation rasch, oder wird das Einleiten des Schwefeldampfes längere Zeit fortgesetzt, so erwärmen sich die Kammern so stark, daß der verdichtete Schwefel schmilzt. Er wird dann in konische hölzerne Formen gegossen und kommt als Stängenschwefel, Sulfur citrinum, welcher auf dem Bruche ein krystallinisches Gefüge zeigt, in den Handel.

Die bei der Schwefelsublimation bleibenden Rückstände fanden früher als Sulfur griseum seu cabalinum in der Tiermedizin Verwendung.

2. Bei der Fabrikation der Soda nach LEBLANC erhält man etwa 30% Calciumsulfid als Nebenprodukt, woraus der Schwefel wiedergewonnen wird (siehe Natriumkarbonat); auch aus der Gasreinigungsmasse (siehe Kaliumferrocyanid), welche die Schwefelverbindungen des Leuchtgases enthält, wird Schwefel gewonnen, sowie durch Erhitzen von Schwefelkies unter Luftabschluß: $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$.

Eigenschaften. Gelber, spröder, krystallinischer, geschmack- und geruchloser, durch Reiben elektrisch werdender Körper, unlöslich im Wasser, etwas löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in fetten und ätherischen Ölen; die Lösung in Leinöl war als Oleum Lini sulfuratum officinell. Bei 114° schmilzt er zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, bei etwa 160° wird er braun und zähflüssig, bei 250° dunkelbraun und so dickflüssig, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß er ausfließt; bei noch stärkerem Erhitzen wird er wieder dünnflüssiger, aber nicht heller, und bei 440° beginnt er zu sieden und verwandelt sich in einen bräunlichgelben Dampf. (Über die Dampfdichte siehe S. 36.)

Wird er an der Luft oder in Sauerstoff auf 260° erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd (SO_2), einem eigentümlich stechend riechenden Gase. Schwefel hat nächst dem

Sauerstoff die größte Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich, wie dieser, oft in mehreren Verhältnissen mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors; diese Verbindungen des Schwefels entsprechen meist in der Zusammensetzung denen des Sauerstoffs. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heißen Sulfide, Sulfüre etc., analog den Oxyden, Oxydulen etc.

Sublimierter Schwefel enthält stets anhaftende schwefelige resp. Schwefelsäure, oft auch Schwefelarsen, welche durch Behandeln mit verd. Ammoniaklösung und nachherigem Auswaschen mit Wasser entfernt werden (*Sulfur depuratum, Flores Sulfuris loti).

Monokliner und rhombischer Schwefel. Läßt man bei 114° geschmolzenen Schwefel an der Luft langsam erkalten, so scheidet er sich in biegsamen, langen, dünnen bei 120° schmelzenden, monoklinen Prismen vom spez. Gewicht 1,98 ab, welche nach einiger Zeit, ohne ihre Gestalt zu ändern, trübe und spröde werden und nun aus kleinen rhombischen Oktaedern bestehen. Natürlich vorkommender Schwefel krystallisiert stets in rhombischen Oktaedern und hat dann das spez. Gewicht 2,07. Aus überschmolzenem Schwefel (S. 74) scheiden sich bei 90° rhombische Krystalle ab. Schwefel ist also dimorph. Beide Formen scheiden sich aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff, nach dem Verdunsten desselben, als rhombische Oktaeder ab.

Amorpher Schwefel. Kühlt man auf $200\text{--}400^{\circ}$ erhitzten Schwefel durch Eingießen in kaltes Wasser rasch ab, so erstarrt er nicht sofort, sondern verwandelt sich in eine amorphe, braungelbe, durchsichtige, elastische Masse, den plastischen Schwefel, welcher das spez. Gew. 1,96 hat und allmählich erstarrt, indem er sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Plastischer Schwefel ist ein Gemenge zweier amorpher Modifikationen, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während die anderen als gelbes, amorphes Pulver ungelöst zurückbleibt. Schwefelblumen (S. 83) sind ein Gemisch von solchem unlöslichen amorphen und von rhombischem Schwefel.

Schwefelmilch, Lac Sulfuris, *Sulfur prae-

cipitatum, eine weitere amorphe Modifikation des Schwefels, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist, bildet ein feines, schmutzig weißes Pulver, welches man erhält, wenn Schwefel aus wässerigen Lösungen der Metallpolysulfide durch Zusatz von Säuren freigemacht wird, z. B. $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S$; fügt man dagegen eine Metallpolysulfidlösung zu überschüssiger Säure, so scheidet sich Wasserstoffsübersulfid (S. 87) ab.

Die Existenz verschiedener Schwefelmodifikationen erklärt sich dadurch, daß die Moleküle derselben aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen bestehen (siehe Dissoziation S. 36).

Erkennung des Schwefels und seiner Verbindungen. 1. Schwefel schmilzt beim Erhitzen z. B. auf Platinblech und verflüchtigt sich; er verbrennt dabei mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, welches an seinem Geruche erkennbar ist.

2. Alle Schwefelverbindungen liefern mit Soda auf Kohle geglüht Schwefelnatrium (Hepar), erkennbar daran, daß die geglühte Masse mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, oder nach dem Befeuchten auf einer Silbermünze einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber verursacht. (Siehe auch Abt. 3. „Elementaranalyse“.)

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff, H_2S . Wasserstoffsübersulfid, H_2S_2 .

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid, H_2S .

Vorkommen. In geringer Menge in den Vulkangasen und in gewissen Mineralwässern, den sog. Schwefelquellen oder Schwefelwässern; ferner findet er sich überall, wo schwefelhaltige organische Stoffe faulen (als sog. giftiges Kloakengas), sowie in den Darmgasen der Fleischfresser und pathologisch im Harn.

Darstellung: 1. Durch Leiten von Wasserstoff durch kochenden Schwefel; durch Erhitzen von Schwefel oder Glühen mancher Schwefelmetalle im Wasserstoffstrom, z. B.



2. Schwefeldioxyd wird durch naszierenden Wasserstoff in H_2S verwandelt: $SO_2 + 6H = 2H_2O + H_2S$.

3. Gewöhnlich durch Einwirkung verdünnter Salz-

oder Schwefelsäure auf Ferrosulfid (FeS) oder Antimon-
sulfid (Sb_2S_3). $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$.



Eigenschaften. Farbloses, giftiges, unangenehm nach faulen Eiern riechendes Gas (es ist in denselben enthalten), 1,17mal schwerer als Luft, welches entzündlich ist und mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser verbrennt: $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; fehlt es hierbei an Sauerstoff, so findet Abscheidung von Schwefel statt: $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$.

Bei einem Drucke von 14 Atmosphären oder bei -74° unter gewöhnlichem Drucke verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche, auf -85° abgekühlt, zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. 1 Vol. Wasser von 0° löst 4,4 Vol. des Gases, die Lösung (Aqua hydrosulfurata) rötet Lackmus, hat den Geruch des Gases und wird bei Luftzutritt und ebenso durch manche sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Chromsäure, Salpetersäure etc., unter Abscheidung von Schwefel zu Wasser oxydiert: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.

Starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, können das Gas zur Entzündung bringen; gemischt mit Sauerstoff explodiert es beim Anzünden nur schwach.

Schwefelwasserstoff ist folglich ein kräftiges Reduktionsmittel. Chlor, Brom und Jod zersetzen denselben gleichfalls unter Schwefelabscheidung, indem sie sich mit demselben Wasserstoff verbinden: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{S}$.

Sulfide (S. 84). Die meisten Metalle zersetzen beim Erhitzen Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfiden und Freiwerden von Wasserstoff, die Metalloxyde unter Bildung von Sulfiden und Wasser; bei einigen dieser Stoffe findet die Verbindung schon in der Kälte statt, weshalb sich Silber, Kupfer, Bleiweiß etc. schon an der Luft schwärzen, da diese häufig kleine Mengen H_2S enthält, z. B. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}$.

Schwefelwasserstoff verhält sich also analog den Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe, und können die Sulfide als Salze der Schwefelwasserstoffsäure gelten.

Wegen seines Verhaltens zu Metallen und deren Ver-

bindungen ist H_2S , sowie dessen wässrige Lösung ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für die Metalle.

Die mit H_2S entstehenden Metallsulfide lassen sich in folgende 3 Gruppen einteilen:

1. Sulfide, welche von verd. Säuren nicht angegriffen werden.
2. Sulfide, welche zwar in Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden.
3. Sulfide, welche in Wasser löslich sind.

Man kann wegen dieses Verhaltens den Schwefelwasserstoff bei der chemischen Analyse zur Trennung der Metalle in diese 3 Gruppen benutzen, indem man in die vorher mit einer Säure versetzte Lösung eines Metallsalzes Schwefelwasserstoff einleitet, worauf die Metalle der ersten Gruppe ausfallen; trennt man nun die gefällten Sulfide durch Filtration und neutralisiert das Filtrat, so lassen sich hieraus die Sulfide der zweiten Gruppe fällen, während die der dritten Gruppe in Lösung bleiben.

Viele Sulfide besitzen eine charakteristische Färbung, so daß H_2S nicht bloß als Scheidungsmittel der Metalle in 3 Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle dient. So fällt es aus Antimonverbindungen orangerotes Antimonsulfür, aus Arsenverbindungen gelbes Arsensulfür, aus Zinkverbindungen weißes Zinksulfid, aus Manganlösungen fleischfarbenedes Mangansulfür, aus Eisenlösungen schwarzes Eisensulfür, z. B.: $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Da aber Mangan- und Eisen- und Zinksulfür in Säuren löslich sind, so fällt der Schwefelwasserstoff dieselben erst, wenn die frei werdende Säure neutralisiert wird.

Erkennung. Sulfide entwickeln mit konz. Säuren Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen Geruch und die Schwärzung, welche mit Bleisalzlösung getränktes Papier in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre erleidet, erkannt wird. Auch Nitroprussidnatrium (siehe dieses) dient zum Nachweise.

Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2 oder HS^-SH , entsteht, wenn man die wässrige Lösung eines Polysulfids, z. B. von Calciumdisulfid (CaS_2) in verd. überschüssige Salzsäure tropft: $\text{CaS}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}_2$. Ölige übelriechende Flüssigkeit, bleicht organische Farbstoffe, zerfällt allmählich, rascher beim Erhitzen, in $\text{H}_2\text{S} + \text{S}$. Wahrscheinlich hat Wasserstoffsupersulfid die Formel H_2S_6 , welcher Körper sich aus den zuerst entstehenden unbeständigen Wasserstoffpolysulfiden bildet, z. B. $4\text{H}_2\text{S}_4 = 3\text{H}_2\text{S}_6 + \text{H}_2\text{S}$. $4\text{H}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}_6 + 3\text{H}_2\text{S}$. $4\text{H}_2\text{S}_3 = 2\text{H}_2\text{S}_6 + 2\text{H}_2\text{S}$.

6. Verbindungen mit den Halogenen.

Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , und **Schwefelchlorid**, SCl_2 , erhält man durch Einwirkung von Chlor auf erwärmten Schwefel als rotgelbe, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten. Ersteres löst gegen 70% Schwefel und dient zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , ist nur unter 0° beständig.

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Schwefeldioxyd, SO_2 .	Schweflige Säure, H_2SO_3 . (Monothionige Säure.)
Schwefeltrioxyd, SO_3 .	Schwefelsäure, H_2SO_4 . (Monothionsäure.)
Schwefelheptoxyd, S_2O_7 .	Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Außerdem kennt man nachfolgende 6 Säuren, entweder in wässriger Lösung oder in der Form ihrer Salze; die Anhydride derselben sind nicht bekannt; diejenigen Säuren des Schwefels, welche 2 oder mehr Atome Schwefel enthalten, heißen Polythionsäuren (von *ῥεῖον*, Schwefel):

Hydroschweflige Säure,	H_2SO_2 .
Thioschwefelsäure,	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Dithionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.
Trithionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$.
Tetrathionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_8$.
Pentathionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{10}$.

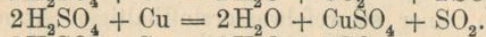
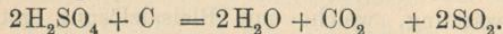
Die wässrigen Lösungen der Salze dieser Säuren werden nicht, wie die der Sulfate, durch Baryumsalzlösungen gefällt.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

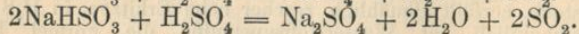
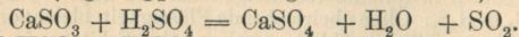
Vorkommen. In den Vulkangasen.

Darstellung. 1. Im großen durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Sulfiden (z. B. bei der Fabrikation der Schwefelsäure; siehe diese).

2. Gewöhnlich durch Erhitzen von konz. Schwefelsäure mit Kupfer oder Kohle oder Schwefel:



3. Im kleinen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf in Würfel geformtes Calciumsulfit oder auf Natriumhydrosulfit (sog. doppelschwefligsaures Natrium):



4. Durch Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden.
Z. B.: $2\text{CuO} + 3\text{S} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2$.

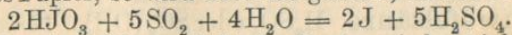
Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes Gas, 2,21 mal schwerer wie Luft, bei -10° oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 2 Atmosph. zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -76° zu weissen Flocken erstarrt. Es ist nicht brennbar und unterhält nicht die Verbrennung kohlenstoff-

haltiger Substanzen, aber verschiedene Metalloxyde verbinden sich damit beim Erhitzen unter Feuererscheinung; z. B. braunes Bleidioxid vereinigt sich damit unter Erhitzen zu weißem Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

Schwefeldioxyd bleicht viele organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser; dieser Prozeß beruht nicht auf Oxydation wie die Chlorbleiche, sondern auf einer direkten Vereinigung der entstehenden schwefligen Säure, H_2SO_3 , mit den Farbstoffen; diese Verbindungen sind unbeständig und werden durch Erwärmen, stärkere Säuren etc. wieder zersetzt, so daß die Farbe unter Umständen wieder erscheint. (Anwendung brennenden Schwefels zum Bleichen von Stroh, Papier, Obstflecken etc.) Es besitzt ziemlich große Verwandtschaft zum Sauerstoff, weshalb es denselben vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Chromsäure, Jodsäure (siehe unten) etc. entzieht, mit freiem Sauerstoff vereinigt es sich nur bei Gegenwart von Platinschwamm etc. (S. 90); durch Halogene wird es in wässriger Lösung in Schwefelsäure übergeführt: $SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ$; man benutzt es daher, um aus durch Chlor gebleichten Materialien einen Überschufs desselben, der zerstörend wirken würde, zu entfernen. Andererseits kann es durch stärkere Reduktionsmittel (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff) wieder zu Schwefel reduziert werden (S. 82).

Schwefeldioxyd ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel; es verhindert auch Fäulnis und Gärung und dient daher zum Schwefeln von Weinfässern und Hopfen, Konservieren des Fleisches und als Desinfektionsmittel. Wasser absorbiert bei 15° das 50fache Volumen des Gases und entläßt es wieder beim Erwärmen (S. 39).

Erkennung. Hält man in eine Atmosphäre von SO_2 (das man aus den Sulfiten durch eine Säure freimacht) mit Kaliumjodat (oder Jodsäure) und Stärkekleister getränktes Papier, so wird dasselbe gebläut, da Jod frei wird:

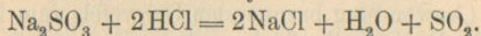


Überschüssiges SO_2 entfärbt das Papier wieder (siehe oben).

Schweflige Säure, H_2SO_3 oder $HO \cdot SO \cdot OH$. Die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds reagiert sauer und kann als gelöste schweflige Säure betrachtet werden, obwohl man diese Verbindung nicht isolieren kann, da sie

beim Abdampfen wieder in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Kühlt man die Lösung auf -5° ab, so scheiden sich Kristalle von der Formel $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ ab.

Schwefligsaure Salze oder Sulfit. Neutralisiert man die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds und dampft ab, so erhält man die Sulfit. Dieselben gehen, wie das Schwefeldioxyd, in wässriger Lösung beim Stehen an der Luft leicht in schwefelsaure Salze, resp. Schwefelsäure über. Säuren zersetzen die Sulfit leicht, die freiwerdende schweflige Säure zerfällt hierbei sofort zu Wasser und Schwefeldioxyd:



Erkennung. Siehe Schwefeldioxyd S. 89.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Darstellung. 1. Durch Leiten eines trockenen Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (oder Luft) über schwach glühendes, fein verteiltes Platin, sowie über glühendes Eisenoxyd, Chrom- oder Manganoxyd, welche alle als Kontaksubstanz wirken (S. 8).

2. Durch Destillation von rauchender Schwefelsäure (S. 94), indem man die hierbei entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung verdichtet.

3. Durch starkes Erhitzen von Ferrosulfat (S. 94) oder Natriumpyrosulfat (S. 94): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Eigenschaften. Lange farblose, wenn wasserfrei neutrale Prismen, die bei 15° schmelzen und durch geringe Wassermengen sich in seidenglänzende, erst bei 50° schmelzende, asbestartige Nadeln verwandeln, welche das käufliche Produkt bilden. An der Luft raucht es stark, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist und der Dampf aus der Luft Wasser anzieht, wodurch es in Schwefelsäure übergeht, die sich sofort zu kleinen sichtbaren Bläschen verdichtet.

Schwefelsäure. H_2SO_4 oder $\text{SO}_2(\text{OH})_2$. *Vorkommen:* Frei (bis zu $\frac{1}{10}$ Proz.) in einigen Flüssen (vulkanischen Quellen) Amerikas, in sehr geringer Menge im Speicheldrüsensekret mehrerer Gastropoden, in größter Menge in ihren Salzen, den Sulfaten, von denen Calciumsulfat als Gips ganze Gebirgsschichten bildet, ferner als Baryum-

sulfat (Schwerspat) und Strontiumsulfat (Cölestin). Auch die flüssigen Teile des Thier- und Pflanzenkörpers enthalten Sulfate, meistens der Alkalien.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure: $S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$.

2. Schwefeltrioxyd löst sich in Wasser unter starkem Zischen zu Schwefelsäure: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

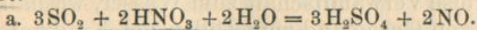
3. Fabrikmäfsig wird sie erhalten durch Oxydation von Schwefeldioxyd mit Salpetersäure oder deren Zersetzungsprodukten bei Gegenwart von Wasser und Luft in mit Bleiplatten bekleideten Räumen (Bleikammern). Eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd wird durch den atmosphärischen Sauerstoff nur langsam zu Schwefelsäure oxydiert; dies geschieht aber schneller, wenn eine Verbindung zugegen ist, welche leicht Sauerstoff abgibt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure und Stickstoffdioxyd, welche dabei zu Stickstoffoxyd reduziert werden.

Das Schwefeldioxyd wird durch Verbrennen von Schwefel, meistens aber durch Rösten von Schwefelmetallen dargestellt, und zwar besonders aus Eisenkies (FeS_2), Kupferkies ($CuS + FeS$), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), welche dabei in Oxyde übergeführt werden, z. B. $2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$.

Die Salpetersäure (HNO_3) wird im Röstofen aus $2NaNO_3 + H_2SO_4$ entwickelt, indem diese Mischung in Tiegeln in den brennenden Schwefel oder in die Schwefelmetalle gestellt wird, und entweicht mit dem Schwefeldioxyd in die Bleikammern, in welche zugleich Wasserdämpfe und Luft eingeleitet werden.

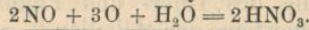
Die sich ansammelnde Säure (Kammersäure) enthält ca. 60 Proz. Schwefelsäure und wird durch Erhitzen zuerst in flachen Bleipfannen auf ca. 80 Proz. konzentriert (Pfannensäure), und da eine stärkere Säure beim Sieden Blei angreift, erfolgt die weitere Konzentration auf ca. 91—94 Proz. in Glas- oder Platingefäfsen (Rohe Schwefelsäure).

In den Bleikammern finden folgende Umsetzungen statt:

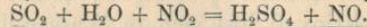


b. Das entstandene Stickstoffoxyd (NO) wird durch den Sauerstoff der Luft und durch den Wasserdampf zum Teil wieder in

Salpetersäure verwandelt, welche abermals eine neue Menge Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert:



c. Oder das Stickstoffoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd (NO_2), welches bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd ebenfalls zu Schwefelsäure oxydiert:

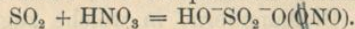


d. Das regenerierte Stickstoffoxyd unterliegt aufs neue denselben Umwandlungen wie in b und c.

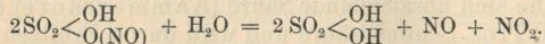
Könnte man bei diesem Kreislaufe jeden Verlust vermeiden, so würde man mit einer kleinen Menge Salpetersäure beliebige Mengen Schwefelsäure erzeugen können; da aber neben 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Stickstoff eingeführt werden (durch Verwendung von Luft statt reinem Sauerstoff), so werden die Gase zu sehr verdünnt und müssen stets neu zugeführt werden; ferner muß der freie Stickstoff aus der Kammer entfernt werden, wobei derselbe einen Teil der Oxyde des Stickstoffs mit sich fortführt, welche jedoch wieder nutzbar gemacht werden, indem man die Gase (bevor sie in den hohen Schornstein gelangen, der den Luftzug unterhält) durch den sog. GAY-LUSSAC-Thurm strömen läßt; in diesen Thurm tropft über Koks starke Schwefelsäure, in der sich alle Oxyde des Stickstoffs lösen. Diese Lösung, die sog. nitrose Säure, läßt man in den sog. Gloverthurm, der ebenfalls mit Koks gefüllt ist und sich vor den Bleikammern befindet, herabtropfen; das einströmende Schwefeldioxyd entzieht der nitrosen Säure die Oxyde des Stickstoffs und führt sie wieder mit in die Bleikammern. Fehlt es bei diesem Vorgange an Wasser, so scheidet sich Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfonsäure $\text{HO}\text{SO}_2\text{O}(\text{NO})$, in der Form weißer Krystalle als sog. Bleikammerkrystalle ab, welche durch Wasser wieder in Schwefelsäure und $\text{NO}_2 + \text{NO}$ zerfallen (siehe unten).

Wahrscheinlicher erfolgt der Prozeß jedoch so:

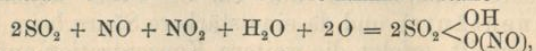
a. Zuerst entsteht Nitrosylschwefelsäure, welche nur bei gewissen Konzentrationen und Temperaturen beständig ist:



b. Die Nitrosylschwefelsäure wird in Berührung mit genügend Wasser oder verd. Schwefelsäure sofort zersetzt:



c. Hierauf entstehen wiederum Bleikammerkrystalle:



die wie bei b. wieder zerlegt werden.

Eigenschaften. Schwefelsäure, ist eine dicke farblose Flüssigkeit, welche durch Staub etc. sich leicht dunkler färbt; sie hat eine große Verwandtschaft zum Wasser, weshalb sie zum Trocknen von Gasen und zum Füllen von Exsikkatoren dient; sie mischt sich mit Wasser unter starker Wärme-

entwicklung, daher muß man beim Mischen stets die Schwefelsäure zum Wasser, und zwar in einem dünnen Strahle, gießen, da sonst förmliche Explosionen stattfinden. Infolge der großen Verwandtschaft zum Wasser entzieht die Schwefelsäure auch vielen organischen Verbindungen Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnisse des Wassers; hierauf beruht z. B. die Darstellung des Kohlenoxyds aus Oxalsäure, die des Äthylens aus Alkohol, die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker, Holz, Papier.

Leitet man die Dämpfe der Schwefelsäure über erhitzte Ziegelsteine, so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff (siehe S. 63).

Die meisten Metalle lösen sich in kalter verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff oder in heißer konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu schwefelsauren Salzen, nur Blei, Platin, Gold und einige seltene Metalle werden fast nicht angegriffen.

Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also zwei Reihen von Salzen und scheidet beim Erhitzen die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen ab.

Rohe oder englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum, Vitriolöl, enthält 91—94 Proz. Schwefelsäure, bei 1,830—1,837 spez. Gew., und Verunreinigungen, wie Blei, Oxyde des Stickstoffs und, wenn die Rohmaterialien arsenhaltig waren, auch Arsen.

*Acidum sulfuricum dilutum besteht aus 1 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser.

Reine Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. purum seu rectificatum wird durch Destillation roher Schwefelsäure erhalten; verdünnte Schwefelsäure destilliert zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 330° gestiegen ist, destilliert reine Schwefelsäure, welche 1,5 Proz. Wasser enthält und ein spez. Gew. von 1,840 besitzt (siehe unten).

Wasserfreie Schwefelsäure erhält man beim Abkühlen reiner Schwefelsäure auf -25° oder indem man fertige Schwefelsäurekristalle in auf 0° bis -10° abgekühlte Schwefelsäure wirft. Sie bildet farblose Kristalle vom spez. Gew. 1,837, welche bei 10° schmelzen; sie läßt sich nicht unzersetzt destillieren; beim Erhitzen entweicht

erst Schwefeltrioxyd und bei 330° destilliert wieder eine 98,5 prozentige Schwefelsäure (Dissoziation, siehe S. 35).

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl (*Acidum sulfuricum fumans*). Diese Säure wird durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol (Ferosulfat) erhalten. Beim Rösten geht Ferosulfat in Ferrisulfat über: $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, und Ferrisulfat zerfällt bei Weissglut: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.

Das abdestillierende Schwefeltrioxyd wird in geringen Mengen Wasser oder Schwefelsäure aufgefangen.

Das in den Retorten bleibende Eisenoxyd (Fe_2O_3) dient unter dem Namen Kolkothar, *Caput mortuum*, Englischrot, Pariserrot, als Farbe, Polierpulver etc.

Rauchende Schwefelsäure bildet eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,85 bis 1,90; sie kann als eine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäurehydrat gelten und setzt auch beim Abkühlen farblose, bei 35° schmelzende Kristalle von

Pyro- oder Dischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ab, welche fabrikmäÙig durch Einleiten von SO_3 in konz. Schwefelsäure dargestellt wird. Beim Erhitzen zerfällt sie in H_2SO_4 und SO_3 (S. 90). Die Salze der Pyroschwefelsäure werden durch Erhitzen der primären schwefelsauren Salze erhalten, z. B. $2\text{KHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Schwefelsaure Salze oder Sulfate erhält man entweder durch Lösen der betr. Metalle in Schwefelsäure oder durch Neutralisation einer Base mit Schwefelsäure, ferner auch durch Oxydation der Metallsulfide und Metallsulfite beim mäÙigen Glühen derselben an der Luft.

Auf diese Weise wird z. B. Kupfer- und Eisensulfat im GroÙen dargestellt: $\text{CuS} + 4\text{O} = \text{CuSO}_4$.

Die Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleis werden beim starken Erhitzen nicht verändert, die anderen zerfallen hierbei in Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Metall (oder Metalloxyd) und Sauerstoff.

Erkennung. 1. Schwefelsäure und die löslichen Sulfate geben mit Baryum- oder Bleisalzlösungen weiÙe Niederschläge von Baryumsulfat (BaSO_4) oder Bleisulfat (PbSO_4), welche in Säuren unlöslich sind.

2. Unlösliche Sulfate werden durch Schmelzen mit

Natriumkarbonat in lösliches Natriumsulfat übergeführt, in welchem man die Schwefelsäure wie vorerwähnt nachweist.

Schwefelheptoxyd, S_7O_7 , entsteht bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung (S. 69) auf ein trocknes Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in der Form öliger, bei 0° erstarrender Tropfen, die beim Erwärmen in $2SO_3 + O$, mit Wasser in Schwefel und Sauerstoff zerfallen.

Überschwefelsäure, $H_2S_2O_8$ ist nur gelöst in Schwefelsäure und in ihren Salzen bekannt; sie entsteht bei der Elektrolyse 40-prozentiger Schwefelsäure, wobei diese in ihre Ionen (S. 19) $SO_4 + H_2$ zerfällt und sich dann die Gruppe SO_4 an ein Molekül H_2SO_4 anlagert; analog werden die Salze durch Elektrolyse gewonnen. Die Säure und ihre Salze, die Persulfate, zeigen die Eigenschaften des Wasserstoffsperoxyds, indem sie oxydierend und auch reduzierend wirken; hingegen zersetzen sie Kaliumpermanaganat nicht.

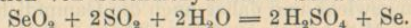
3. Selen.

Atomgewicht 78,9 = Se.

Findet sich nur selten, gebunden an einige Metalle, z. B. als Bleiselenid, $PbSe$; ferner in kleiner Menge, gebunden an Schwefel, als Selen Schwefel; es begleitet die meisten Schwefelmetalle in geringerer Menge und setzt sich bei der Schwefelsäurefabrikation im Schlamm der Bleikammern ab. Es ist wie der Schwefel in verschiedenen allotropischen Modifikationen bekannt, nämlich:

1. als amorphe, schwarze, glasige Masse, vom spez. Gew. 4,28, löslich in Schwefelkohlenstoff, erhalten durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Selen;

2. als rotes amorphes Pulver, vom spez. Gew. 4,26, löslich in Schwefelkohlenstoff, Elektrizität nicht leitend, erhalten durch Reduktion von Selenioxyd durch Schwefeldioxyd:



3. in dunkelroten Kriställchen, erhalten durch Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung obiger Modifikationen;

4. als kristallinische, metallische, bleigraue Masse, vom spez. Gew. 4,8, leitet die Elektrizität, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Selen auf 97° oder durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Selen schmilzt bei 217°, siedet bei 660°, verbrennt an der Luft mit rötlich-blauer Flamme zu weißem, kristallinischem Selenioxyd, SeO_2 , welches rettichähnlich riecht. In konz. Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe unter teilweiser Bildung von seleniger Säure, H_2SeO_3 .

4. Tellur.

Atomgewicht 127,6 (?) = Te.

Findet sich nur selten, gediegen oder gebunden an Metalle, als Schrifitzerz, $(AuAg_3)Te_3$, als Tetradymit, Bi_2Te_3 , Tellursilber,

Ag_2Te , Tellurblei, PbTe , etc. Aus telluriger Säure, H_2TeO_3 , wird es durch Schwefeldioxyd als amorphes, schwarzes Pulver vom spez. Gew. 5,9 gefällt; geschmolzen erstarrt es zu silberglänzenden, metallähnlichen Rhomboedern vom spez. Gew. 6,4; es leitet Wärme und Elektrizität, schmilzt bei 450° , siedet bei etwa 1000° und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blaugrüner Flamme zu weißem, kristallinischem Telluroxyd, TeO_2 .

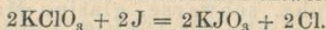
Natriumtellurat, Na_2TeO_4 , ein weißes kristallinisches, wasserlösliches Pulver, findet medizinische Anwendung.

Gruppe der Halogene.

Fluor. Chlor. Brom. Jod.

Diese einwertigen Elemente unterscheiden sich von allen anderen Elementen dadurch, daß ihre Verbindungen mit Wasserstoff starke Säuren und ihre Verbindungen mit Metallen die Salze dieser Säuren sind, weshalb man diese Elemente auch Halogene oder Salzbildner nennt (*άλς*, Salz, *γεννάω*, erzeugen).

Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Verwandtschaft dieser Elemente zum Wasserstoff ab, zum Sauerstoff zu. Chlor verdrängt Brom und Jod, Brom das Jod aus seinen Wasserstoffverbindungen, während umgekehrt Jod das Brom und Chlor, Brom das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängt. Z. B. erhält man Kaliumjodat, indem man Jod zu einer Lösung von Kaliumchlorat setzt, wobei das Chlor unter Aufbrausen entweicht:



Die Verwandtschaft des Fluors zum Wasserstoff ist so groß, daß die Trennung dieser Elemente lange nicht gelungen ist, während die Verwandtschaft zum Sauerstoff so gering ist, daß Oxyde und Oxysäuren des Fluors noch nicht erhalten wurden.

Das Atomgewicht und daher auch die Dampfdichte des Broms ist nahezu das Mittel von dem des Chlors + Jods, und in allen seinen Eigenschaften steht Brom zwischen beiden.

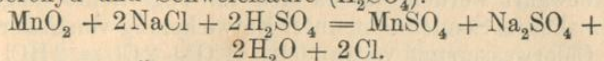
1. Chlor.

Atomgewicht 35,4 = Cl.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit gewissen Metallen; namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz) in größter Menge, ferner noch in bedeutender Menge mit Kalium und Magnesium (siehe diese).

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure (HCl) mit Mangansuperoxyd oder anderen Superoxyden: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$. Das entstandene MnCl_2 wird in der Technik wieder in MnO_2 übergeführt (WELDON'S Prozess, s. Manganochlorid.)

2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid (NaCl), Mangan-superoxyd und Schwefelsäure (H_2SO_4):



3. Durch Übergießen von Chlorkalk mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure (Prozess bei Chlorkalk).

Man benutzt dieses Verfahren in der Bleicherei und zur Entwickelung kleiner Mengen von Chlor, welche als Desinfektionsmittel dienen sollen, für Leichenzimmer etc.

Wie Chlorkalk verhalten sich auch alle anderen unterchlorigsauren, ferner alle chlorig- und chlorsauren, sowie viele andere leicht Sauerstoff abgebende Salze (z. B. Kaliumdichromat, Baryum-superoxyd) gegen Salzsäure, und es lassen sich diese Methoden oft mit Vorteil zur Darstellung des Chlors im kleinen benutzen.

Darstellungsmethoden zu technischen Zwecken:

1. Chlorwasserstoffsäure wird mit Luft gemengt über erhitzte Ziegelsteine geleitet (DEACONS Prozess): $2HCl + O = H_2O + 2Cl$.

Diese Zersetzung findet noch leichter statt, wenn die Ziegelsteine mit einer Cuprisulfatlösung getränkt werden. Das Cuprisalz bleibt unverändert und kann lange benutzt werden (S. 8).

2. Das vielfach als Nebenprodukt erhaltene Magnesiumchlorid zerfällt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung zum Teil in Chlorwasserstoffsäure und Magnesiumoxyd: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$; die zurückbleibende Verbindung von Magnesiumoxychlorid, $MgCl_2 + MgO$, zerfällt beim Erhitzen im Luftstrom in Magnesiumoxyd und Chlor. Ersteres wird in der erhaltenen HCl gelöst und wieder in den Kreislauf der Chlorfabrikation zurückgeführt.

3. Durch Elektrolyse von Natriumchloridlösung (siehe Natriumcarbonat 3.).

Eigenschaften. Grünlich-gelbes giftiges Gas (*χλωρός*, grünlich-gelb), $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft, von ersticken-dem Geruche, die Respirationsorgane heftig angreifend. Bei 0° und einem Drucke von 6 Atmosphären, oder bei -35° unter gewöhnlichem Luftdrucke, verdichtet es sich zu einer gelblichen Flüssigkeit, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar; bei -102° erstarrt es; flüssiges Chlor greift Eisen nicht an und kommt daher in schmiedeeisernen Zylindern in den Handel. 1 Vol. Wasser löst bei 8° 3 Vol. Chlorgas auf; in folgedessen, und da es sich mit Quecksilber verbindet, fängt man es bei seiner Darstellung über heißem Wasser auf, in dem es nur wenig löslich ist (S. 39).

Chlorwasser (*Aqua chlorata, Aqua Chlori) ist eine Lösung des Chlors in Wasser, welche mindestens

0,4 Gewichtsprocente enthält; es muß unter Lichtabschlufs aufbewahrt werden, da es sich im Tageslichte langsam, schneller im Sonnenlicht, unter Entwicklung von Sauerstoff in Chlorwasserstoff verwandelt: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$. Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf 0° ab, so scheiden sich gelbliche Schuppen von der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ab, welche Chlorhydrat heißen.

Chlor ist an der Luft nicht brennbar, unterhält aber das Brennen von Kerzen unter Kohlenstoff- (Ruß-) abscheidung. Zu den Metallen und vielen Metalloiden, namentlich aber zu Wasserstoff besitzt es eine sehr starke Verwandtschaft; ein Gemenge von gleichen Teilen Chlor und Wasserstoff verbindet sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, im Sonnenlichte unter Explosion sofort zu Chlorwasserstoff. Eine Wasserstoffflamme brennt in Chlorgas weiter, und umgekehrt brennt Chlorgas in Wasserstoff weiter (S. 65). Vielen organischen Verbindungen, welche neben Kohlenstoff Wasserstoff und auch wohl Sauerstoff enthalten, entzieht es Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung; so entzündet sich mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) getränktes Papier, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft, unter Ausstoßen von Ruß (Kohlenstoff).

Diese Erscheinungen erklären sich aus der bei der Vereinigung des Wasserstoffs der betr. Verbindungen mit Chlor freiwerdenden Wärmemenge, welche das Gas zum Glühen erhitzt, während anwesender Kohlenstoff als Ruß abgeschieden wird. Phosphor, dünne Kupferblättchen, gepulvertes Arsen- oder Antimonmetall etc. entzünden sich, in Chlorgas gebracht, von selbst und verbrennen zu den entsprechenden Chlorverbindungen.

Chlor zerstört alle Pflanzenfarbstoffe und zwar in einigen Fällen, weil es sich mit denselben verbindet, meistens aber infolge seiner großen Verwandtschaft zum Wasserstoff, indem es bei Anwesenheit von Wasser sich mit dem Wasserstoff desselben verbindet und naszierenden Sauerstoff abscheidet: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$.

Hierauf beruht auch die desinfizierende Wirkung, d. h. die Zerstörung ansteckender und übelriechender Substanzen durch Chlor. Bringt man trockene, gefärbte

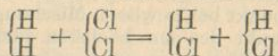
Baumwolle in trockenes Chlor, so bleibt die Farbe unverändert, verschwindet aber rasch, wenn die Wolle befeuchtet wird.

Erkennung. Freies Chlor macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut; ferner entfärbt es Indigolösung und feuchtes Lackmuspapier.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

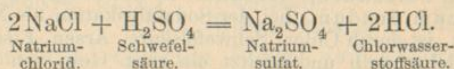
Chlorwasserstoffsäure, HCl. *Vorkommen.* Frei in den Vulkangasen; in geringer Menge im Magensaft, wo sie eine wichtige Rolle bei der Verdauung spielt.

Darstellung. 1. Ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor (Chlorknallgas) kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden; im zerstreuten Tageslichte vereinigen sich beide Gase allmählich, im direkten Sonnenlichte hingegen sofort unter Explosion, zu Chlorwasserstoff. Das Volumen der Gase bleibt dabei unverändert.



2. Durch Einwirkung von Chlor auf Wasser und viele organische Verbindungen. (Siehe bei Chlor.)

3. Die Darstellung im Großen geschieht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid:



Die Chlorwasserstoffsäure des Handels (die Salzsäure S. 100) wird fast nur nach diesem Prozesse als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach **LEBLANC** gewonnen.

4. Aus roher Salzsäure durch Kochen (siehe unten).

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes, blaues Lackmuspapier rötendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, $1\frac{1}{4}$ mal schwerer als Luft, an der Luft rauchend (weil es aus derselben Wasser anzieht und damit eine weniger flüchtige Verbindung gibt, die sich deshalb als Dampf ausscheidet), durch einen Druck von 40 Atmosphären bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

1 Vol. Wasser löst bei 15° das 450fache Volumen des Gases und bildet damit eine rauchende, farblose,

stark saure Flüssigkeit von 1,21 spez. Gew., welche 43 Gewichtsprocente HCl enthält.

Die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffsäure wird gewöhnlich Salzsäure genannt.

Jede konzentrierte Salzsäure läßt beim Erhitzen so lange Chlorwasserstoffgas entweichen, bis der Rückstand nur noch 20 Prozent HCl enthält; diese 20prozentige Salzsäure hat das spez. Gew. 1,10 und destilliert bei 110° ohne Zersetzung; aus verdünnter Salzsäure hingegen entweicht beim Erhitzen zuerst so lange Wasser, bis der Rückstand 20 Proz. Salzsäure enthält (S. 39).

Solche unverändert destillierenden Gemische sind keine chemischen Verbindungen, denn die Zusammensetzung des Destillates ändert sich mit dem Drucke, unter welchem die Destillation stattfindet, was bei wirklich chem. Verbindungen nicht geschieht.

Bei der Destillation homogener Flüssigkeitsgemische findet ein fortwährendes Steigen des Siedepunktes statt, indem die niedriger siedenden Bestandteile zuerst übergehen; tritt nun z. B. der Fall ein, daß der Siedepunkt bei gewissen Mischungsverhältnissen höher ist, als der Siedepunkt des am höchsten siedenden Bestandteiles, so wird bei der Destillation der eine oder andere Bestandteil vorwiegend abdestillieren bis schliesslich eine Mischung bleibt, welche den höchsten Siedepunkt besitzt und daher unverändert überdestillieren muß, da ja der Siedepunkt während dieser Destillation nicht sinken kann.

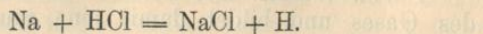
Rohe Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum crudum*, bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt gewonnen, ist durch Chlor, Schwefelsäure, Arsen, Eisen etc. verunreinigt, daher gelb und besitzt ein spez. Gew. von 1,158—1,170, entsprechend einem Gehalte von 22—33 Proz. HCl.

Reine Salzsäure, **Acidum hydrochloricum*, durch wiederholte Destillation roher Salzsäure erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,124, 25 Proz. HCl enthaltend.

Verdünnte Salzsäure, **Acid. hydrochloric. dilutum*, besteht aus gleichen Teilen Wasser und reiner Salzsäure.

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polen aus Kohle bestehen, da Metalle vom freiwerdenden Chlor angegriffen werden, durch eine wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs, so entwickeln sich am - Pol ebenso viele Raumteile Wasserstoff wie am + Pol Chlor.

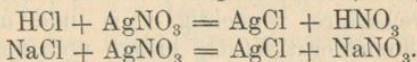
Leitet man über erhitztes metallisches Kalium oder Natrium Chlorwasserstoffsäuregas, so entweicht die Hälfte des angewandten Volumens als Wasserstoff:



Chlorwasserstoffsäure löst die meisten Metalle unter Bildung von Chloriden und Entwicklung von Wasserstoff auf, z. B. $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$; Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Antimon, Wismut, Blei und die Platinmetalle werden nicht oder kaum angegriffen.

Chlorwasserstoffsäure Salze oder Chloride werden durch direkte Vereinigung der Elemente, gewöhnlich aber durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde erhalten.

Erkennung. Mit Superoxyden erhitzt, gibt HCl neben Chloriden freies Chlor (S. 96). Chlorwasserstoffsäure und alle löslichen Chloride geben mit Silbernitrat (AgNO_3) einen weissen, käsigen, am Lichte dunkler werdenden Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welches sich in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure (HNO_3) löst:

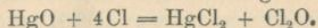


b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd, Cl_2O .	Unterchlorige Säure, HClO .
(Chlortrioxyd, Cl_2O_3 .)	(Chlorige Säure, HClO_2 .)
Chlordioxyd, Cl_2O_2 .	—
Chlortetroxyd, Cl_2O_4 .	—
(Chlorpentoxyd, Cl_2O_5 .)	Chlorsäure, HClO_3 .
—	Überchlorsäure, HClO_4 .

Chlortrioxyd, chlorige Säure und Chlorpentoxyd sind frei nicht bekannt, hingegen ist Chlortetroxyd als gemischtes Chlortrioxyd und Chlorpentoxyd zu betrachten.

Chlormonoxyd, Cl_2O . Man leitet kaltes, trockenes Chlorgas über kaltes, trockenes Quecksilberoxyd und verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung:



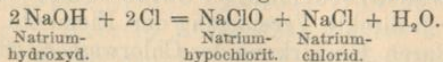
Rote, bei $+5^\circ$ siedende und dann ein gelbrotes, giftiges, stark oxydierendes, unangenehm riechendes Gas bildende Flüssigkeit, welche bald in ihre Bestandteile zerfällt, was oft, besonders beim Erschüttern, Erhitzen oder bei Berührung mit Schwefel, Phosphor, organischen Substanzen, unter Explosion geschieht.

Unterchlorige Säure, HClO . Wasser löst Chlormonoxyd reichlich auf zu einer gelben Flüssigkeit: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$, welche doppelt so oxydierend als Chlor wirkt: $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + 2\text{O}$.

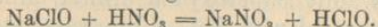
Unterchlorige Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt; verdünnt kann diese destilliert werden (siehe S. 102), konzentriert zersetzt sie sich beim Erhitzen und im Sonnenlicht; mit Salzsäure

entwickelt sie Chlor: $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$. Sie ist eine sehr schwache Säure, welche kohlen saure Salze nicht zersetzt.

Unterechlorigsäure Salze oder Hypochlorite sind ebenfalls leicht zersetzbar und starke Oxydationsmittel und werden durch Sättigen der Säure mit den betr. Basen dargestellt. Fabrikmäßig erhält man sie gemengt mit Chloriden durch Einleiten von Chlor in kalte und verdünnte Lösungen starker Basen, z. B.



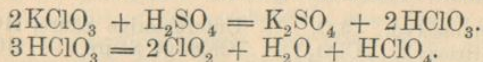
Salpetersäure macht aus Hypochloriten untere chlorige Säure frei, welche durch Destillation getrennt werden kann (S. 101) z. B.



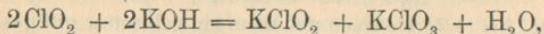
Schwefel- oder Salzsäure machen Chlor frei. (Siehe Chlorkalk.)

Mit gewissen Metalloxyden entwickeln sie Sauerstoff. (Siehe Chlorkalk.)

Chlordioxyd, ClO_2 , oder **Chlortetroxyd**, Cl_2O_4 , (früher Unterchlorsäure genannt) entsteht, wenn man zu konz. Schwefelsäure vorsichtig nach und nach kleine Mengen Kaliumchlorat (KClO_3) bringt, und, um Explosion zu verhindern, bei ganz gelinder Wärme destilliert, wobei die zuerst entstehende Chlorsäure sofort zerfällt:



Dunkelgelbes, stark riechendes und oxydierendes Gas, in einer Kältemischung zu einer roten, bei $+10^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtbar, welche beide sich leicht, namentlich beim Erhitzen oder in Berührung mit organischen Stoffen, nicht aber durch Sonnenlicht, mit furchtbarer Explosion zersetzen. In Wasser löst es sich unverändert mit gelber Farbe, durch Alkalien wird die Lösung entfärbt, unter Bildung von chlorsauren und chlorigsauren Salzen:

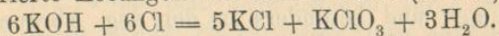


so dafs man die Verbindung als das gemischte Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure betrachten kann ($\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2\text{O}_3 = 2\text{Cl}_2\text{O}_4$). Die Moleküle scheinen bei niederer Temperatur die Zusammensetzung Cl_2O_4 zu haben und beim Übergang in den Gaszustand in 2 Moleküle ClO_2 zu zerfallen (Dissoziation S. 35), wofür das Verhalten zu Alkalien, sowie die Analogie mit NO_2 und N_2O_4 spricht (siehe Stickstoffdioxyd).

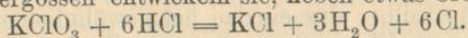
Chlorsäure, HClO_3 , ist nur in wässriger Lösung bekannt, welche man durch Zersetzen von chlorsaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure erhält; es entsteht unlösliches Baryumsulfat (BaSO_4) und die Lösung enthält Chlorsäure: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_3$.

Durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine etwa 40% HClO_3 enthaltende, farblose, saure Flüssigkeit, welche sich am Lichte oder bei 40° zu Überchlorsäure zersetzt (S. 102) und so stark oxydierend wirkt, daß sie Alkohol, Phosphor, Papier etc. beim Übergießen entzündet. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor: $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$.

Chlorsaure Salze oder Chlorate erhält man, gemengt mit Chloriden, wenn man Chlor in heisse und konzentrierte Lösungen von Basen leitet (S. 102):



Chlorate geben leicht ihren Sauerstoff ab und zersetzen sich deshalb unter heftiger Explosion, wenn sie mit entzündlichen oder explodierbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, Zucker etc., zerrieben oder erhitzt werden. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer besteht aus Schwefelantimon und Kaliumchlorat und entzündet sich beim Reiben an der roten Phosphor enthaltenden Reibfläche. Durch Silbernitrat werden die Chlorate aus ihren Lösungen nicht gefällt; für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate (siehe unten) und dann in Chloride und Sauerstoff. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie, neben etwas ClO_2 , Chlor:



Mit Schwefelsäure erhitzt geben sie Chlordioxyd (S. 102).

Überchlorsäure, HClO_4 , entsteht aus Chlorsäure durch Licht oder Wärme: $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + 4\text{O}$.

Gewöhnlich gewinnt man sie durch Destillation von überchlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure. Sie ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche heftig oxydiert und deshalb Kohle, Papier, Holz und andere organische Stoffe unter Explosion entzündet, auf die Haut gebracht schmerzliche Wunden erzeugt und nach einigen Tagen selbst im Dunkeln unter Explosion zerfällt. Dagegen ist die wässrige Lösung beständig, nicht oxydierend und durch Salzsäure oder Schwefelsäure nicht zersetzbar.

Überchlorsaure Salze oder Hyperchlorate erhält man, indem man z. B. Kaliumchlorat etwas über seinen Schmelzpunkt

Verwandtschaft zum Sauerstoff (S. 61) ist er ein starkes Reduktionsmittel (S. 64), indem er vielen Sauerstoffverbindungen in der Hitze oder im naszierenden Zustande unter Bildung von Wasser den Sauerstoff entzieht.

Infolge seiner Leichtigkeit diffundiert (S. 38) der Wasserstoff unschwer durch tierische oder pflanzliche Membranen sowie durch glühende Metallbleche aus Eisen, Platin, Palladium, welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Gruppe des Sauerstoffs.

Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Zweiwertige Elemente, von denen die drei letzteren auch vier- und sechswertig auftreten können und große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten zeigen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes findet Abnahme der Flüchtigkeit, Zunahme des spez. Gewichtes, des Schmelz- und Siedepunktes, sowie der Übergang vom metalloiden Zustande in einen mehr metallischen statt. Alle 4 Elemente geben bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff direkt Verbindungen, die mit Ausnahme des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von säureartigem Charakter sind und bei entsprechend hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Beziehungen der Elemente dieser Gruppe zu den Elementen der Chromgruppe siehe bei letzterer.

1. Sauerstoff oder Oxygenium.

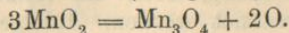
Atomgewicht 16 = O.

Vorkommen. Frei in der Luft (21 Vol.-Proz.); gebunden im Wasser, in den meisten Tier- und Pflanzenstoffen, sowie Mineralien, so daß er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht.

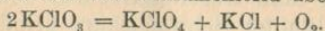
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers; am positiven Pol scheidet sich in derselben Zeit ein Volumen Sauerstoff ab, in welcher sich am negativen Pol zwei Volumina Wasserstoff entwickeln (S. 58).

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd (HgO), welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

3. Durch Glühen von Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO₂), welcher unter Abgabe von Sauerstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe (Manganoxyduloxyd) übergeht:



erhitzt, wobei es zunächst einen Teil seines Sauerstoffes abgibt und in Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid übergeht:



Erst bei höherer Temperatur wird dann das Kaliumperchlorat vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt.

Die Hyperchlorate unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, daß sie durch HCl nicht angegriffen werden, mit Schwefelsäure kein explosives Chlordioxyd entwickeln, sowie durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser.

2. Brom.

Atomgewicht 79,8 = Br.

Vorkommen. Nur gebunden, hauptsächlich an Natrium und Magnesium neben deren Chloriden, im Meerwasser und in den darin lebenden Pflanzen und Tieren, dann in vielen Solquellen (Kreuznach, Kissingen) und Salzablagerungen und besonders in den sog. Abraumsalzen, welche das Stafsfurter Steinsalzlager (siehe Kaliumchlorid) überdecken.

Silberbromid findet sich als das seltene Mineral Bromit.

Darstellung. Beim Abdampfen des Meerwassers scheiden sich zuerst die schwerer löslichen Chloride ab und die leicht löslichen Bromsalze bleiben in Lösung, aus welcher man das Brom abscheidet durch Destillation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (analog dem Chlor) oder durch Einleiten von Chlor (Prozess unten); ebenso gewinnt man es aus den Mutterlaugen (S. 40) der Stafsfurter Chlorkaliumfabriken.

Eigenschaften. Dunkelbraunrote, giftige Flüssigkeit (neben Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element), vom spez. Gew. 3,18 bei 0°, bei 63° siedend, schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig. Bei -7,3° erstarrt es zu einer kristallinischen rotbraunen Masse. Es besitzt einen unangenehmen Geruch (*βρωμος*, Gestank), zerstört die Haut, und seine Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Es löst sich in 30 Teilen Wasser zu einer roten Flüssigkeit (Bromwasser); leicht löst es sich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit braunroter Farbe. Mit Wasser bildet es bei 0° kristallisiertes Bromhydrat $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Es hat chemisch die größte Ähnlichkeit mit Chlor, aber ge-

ringere Verwandtschaft zu den Metallen, als dieses, weshalb die Bromide durch Chlor zersetzt werden, z. B.



Wasser zersetzt es nur sehr langsam, oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von Wasser; mit Wasserstoff vereinigt es sich erst beim Erwärmen, nicht im Sonnenlichte. Mit Brom getränkte Kieselguhrstangen bilden das feste Brom (Bromum solidificatum) des Handels.

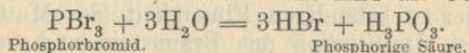
Erkennung. Brom färbt Stärkekleister orange, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löst es sich braunrot.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure, HBr. *Darstellung.* 1. Wasserstoff und Brom vereinigen sich nicht im Sonnenlichte, sondern erst, wenn man ihre Dämpfe durch eine rotglühende Röhre, welche fein verteiltes Platin enthält, leitet.

2. Durch Destillation von Bromkalium mit Schwefelsäure erhält man, analog dem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, aber zugleich wird ein Teil desselben zersetzt, so daß auch freies Brom und Schwefeldioxyd entsteht: $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} + \text{SO}_2$. Diese Zersetzung wird bei Gegenwart von Phosphor oder bei Anwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure vermieden.

3. Erwärmt man Phosphortribromid mit Wasser, oder läßt man zu amorphem Phosphor unter Wasser Brom fließen und erwärmt, so entweicht HBr als Gas:



Phosphorbromid.

Phosphorige Säure.

4. Eine wässrige Lösung von HBr erhält man durch Einleiten von H_2S in, in Wasser verteiltes, Brom und Verjagen des überschüssigen H_2S durch vorsichtiges Erwärmen: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Br} = 2\text{HBr} + \text{S}$.

Eigenschaften. Farbloses Gas, stechend riechend, an der Luft rauchend, erst bei 800° teilweise zerfallend, durch starken Druck flüssig werdend, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung siedet konstant bei 125° und enthält dann 48 Proz. HBr (S. 100). *Acidum hydrobromicum enthält 25 Proz. HBr und 75 Proz. Wasser.

Erkennung. Mit Silbernitrat giebt sie und ihre Salze, die Bromide, einen gelblich-weißen Niederschlag von

Silberbromid, AgBr, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Versetzt man die Lösung eines Bromids mit Chlorwasser, so wird Brom frei, das sich in zugesetztem Schwefelkohlenstoff mit braunroter Farbe löst.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt noch kein Oxyd des Broms, sondern nur folgende Oxysäuren, und zwar nur in wässriger Lösung. Dieselben werden wie die betr. Chlorverbindungen dargestellt.

Unterbromige Säure, HBrO .

Bromsäure, HBrO_3 .

Überbromsäure, HBrO_4 .

Unterbromigsäure Salze (Hypobromite) und bromsaure Salze (Bromate) werden wie die analogen Chlorverbindungen erhalten und haben mit diesen die größte Ähnlichkeit.

3. Jod.

Atomgewicht 126,5 = J.

Vorkommen. Nur gebunden an Metalle in manchen Salzquellen (Tölz), sowie in geringer Menge im Meerwasser, aus welchem es viele Seetiere, und namentlich alle im Meere lebenden Algen, in sich aufnehmen; ferner in der Schilddrüse, im Chilisalpeter und Steinsalz; gebunden an Silber und Blei als seltenes Mineral.

Darstellung. Meertange (Algen der Gattung Fucus) werden verbrannt und die Asche (Kelp oder Varec genannt) mit Wasser ausgelaugt; hierauf werden durch Abdampfen die schwerer löslichen Chloride abgeschieden und aus der rückständigen Flüssigkeit (der Mutterlauge S. 40) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (Prozess wie beim Chlor) oder Einleiten von Chlor (S. 107) das Jod erhalten: $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$.

In der Mutterlauge des Chilisalpeters findet sich Natriumjodat, aus welchem durch Einleiten von Schwefeldioxyd das Jod frei gemacht und gewonnen wird (Prozess S. 89).

Eigenschaften. Graue, giftige, metallisch glänzende Blättchen vom spez. Gew. 4,95, bei 113° schmelzend, bei 180° sich in prachtvoll veilchenblaue (*ιώδης*, veilchenblau) Dämpfe verwandelnd. Jod verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, besitzt einen chlorähnlichen, doch nicht so stickenden Geruch, verbindet sich nur beim vorsichtigen Erwärmen direkt mit Wasserstoff, zersetzt

Wasser nicht, oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von Wasser, färbt die Haut braun; in Wasser ist es kaum löslich, aber leicht in Alkohol (*Tinctura Jodi), Äther und wässriger Kaliumjodidlösung mit brauner Farbe, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Mit Chlor verbindet es sich zu flüssigem Jodmonochlorid, JCl , oder zu Jodtrichlorid, JCl_3 (Jodum trichloratum), pomeranzengelben, leichtlöslichen Nadeln.

Erkennung. Mit Stärkekleister bildet freies Jod eine tiefblaue, beim Erwärmen unter Entfärbung sich zersetzende Verbindung; hierdurch können die geringsten Mengen nachgewiesen werden.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure, HJ. *Darstellung.* Ähnlich wie HBr aus Wasserstoff und Joddämpfen, Phosphorjodid (PJ_3) und Wasser, Einleiten von H_2S in Jod, das in Wasser fein verteilt ist.

Eigenschaften. Farbloses Gas, leicht zersetzlich, an der Luft rauchend, bei 0° und 4 Atmosph. Druck flüssig werdend, in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung zeigt bei 126° konstanten Siedepunkt und enthält dann 57 Proz. HJ (S. 100). Bei 518° beginnt HJ zu zerfallen, durch Sauerstoff oder oxydierende Substanzen wird sie zersetzt: $2HJ + O = H_2O + 2J$, weshalb sie ein starkes Reduktionsmittel ist.

Erkennung. Mit Silbernitrat giebt HJ und ihre Salze, die Jodide, einen hellgelben Niederschlag von Silberjodid (AgJ), unlöslich in Ammoniak (Unterschied von $AgCl$ und $AgBr$) und in Salpetersäure. Chlor und Brom setzen aus der freien Säure und den Jodiden Jod in Freiheit ($HJ + Cl = HCl + J$), welches an der violetten Lösung in zugesetztem Schwefelkohlenstoff oder durch die Blaufärbung von Stärkekleister zu erkennen ist.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind nur folgende Verbindungen bis jetzt bekannt:

Jodpentoxyd, J_2O_5 .

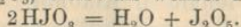
Jodsäure, HJO_3 .

Überjodsäure, HJO_4 .

Jodsäure, HJO_3 , Acidum jodicum, erhält man durch Erhitzen von Jod mit rauchender Salpetersäure: $6J + 10HNO_3$

$= 6\text{HJO}_3 + 10\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so entweicht Wasser und

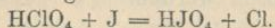
Jodpentoxyd, J_2O_5 , bleibt als weißes Pulver zurück:



Löst man dasselbe in Wasser und konzentriert die Lösung, so scheidet sich die Jodsäure in weißen Tafeln ab.

Jodsaure Salze oder **Jodate**, z. B. Natriumjodat, erhält man durch Lösen von Jod in Natriumhydrat und Abdampfen zur Trockne; hierbei entsteht stets neben dem Jodid ein Jodat und nicht, analog wie beim Chlor und Brom, ein unterjodigsaures Salz: $6\text{J} + 6\text{KOH} = 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schwefeldioxyd und andere Reduktionsmittel machen aus den Jodaten Jod frei (S. 89).

Überjodsäure, HJO_4 , bildet mit $2\text{H}_2\text{O}$ farblose Kristalle und entsteht durch Einwirkung von Jod auf Überchlorsäure:



4. Fluor.

Atomgewicht 19 = F.

Vorkommen. Nur an Metalle gebunden in vielen Mineralien, von denen die wichtigsten Flußspat, CaF_2 , und Kryolith, $3\text{NaF} + \text{AlF}_3$, sind, ferner im Phosphorit und Apatit (siehe Phosphor), in geringer Menge in Mineralquellen, Pflanzenaschen, den Knochen und Zähnen. Flußspat von Wölsendorf soll Spuren freien Fluors enthalten.

Darstellung. Wasserfreier Fluorwasserstoff in einem Platinapparate (da sich freies Fluor mit dem Materiale anderer zur Darstellung verwendeter Gefäße verbindet) bei sehr starker Abkühlung dem galvanischen Strome ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandteile, wobei sich nur ein Teil des freien Fluors mit dem Platin zu PtF_4 verbindet.

Eigenschaften. Schwach grünlichgelbes, schwer verdichtbares, die Atmungsorgane heftig reizendes Gas, 1,26 mal schwerer als Luft, mit welchem sich Jod, Schwefel, Silicium, Arsen, Antimon, Bor, Phosphor, Kohlenstoff und alle Metalle (nur Gold und Platin werden schwer angegriffen) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammerscheinung verbinden. Weingeist, Äther, Terpentinöl, Benzol und viele andere organische Verbindungen entzünden sich im Fluorgase, da sich deren Wasserstoff mit dem Fluor verbindet. Mit Wasserstoff verbindet es sich schon im Dunkeln bei -25° ; mit Wasser giebt es HF und ozonisierten Sauerstoff. Es zersetzt die Verbindungen

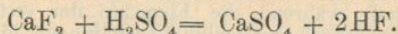
des Chlors, Broms, Jods, und besitzt von allen Elementen die grösste chemische Affinität; nur mit Sauerstoff verbindet es sich nicht.

a. Verbindungen des Fluors.

Fluorwasserstoffsäure oder Flufssäure, HF.

Vorkommen. Nur in ihren Salzen, den Fluoriden.

Darstellung. Man erhitzt eine Fluorverbindung mit konz. Schwefelsäure in einer Platin- oder Bleiretorte:



Eigenschaften. Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, sich in Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtend, die bei 19° siedet und bei -102,5° erstarrt, und höchst ätzend ist, infolgedessen ihre Dämpfe beim Einatmen tödlich wirken können. Sie löst fast alle Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf, nur Gold und Platin werden nicht, Blei wenig angegriffen; wasserfrei greift sie Glas nicht an, dies geschieht aber, sobald eine Spur Feuchtigkeit vorhanden ist; die sehr beständige Lösung in Wasser kann deshalb nur in Platin- oder Guttaperchafaschen aufbewahrt werden; dieselbe siedet konstant bei 120° und enthält dann 35 Proz. HF. Ihre wichtigste Eigenschaft besteht darin, mit Silicium (dem Hauptbestandteile des Glases) die gasförmige Verbindung SiF₄ einzugehen, weshalb sie zum Ätzen von Glas und Porzellan und zum Lösen von Kieselsäureverbindungen, welche von anderen Säuren nicht angegriffen werden, dient: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Fluorwasserstoffsäure Salze oder Fluoride des Silbers und vieler anderer Metalle sind in Wasser löslich, die der Calcium- und Aluminiumgruppe unlöslich.

Erkennung. Freie Fluorwasserstoffsäure wirkt direkt glasätzend, ihre Salze, die Fluoride, werden im Blei- oder Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt, worauf man die sich dann entwickelnden Flufssäuredämpfe auf eine Glasplatte einwirken läßt, die mit Wachs überstrichen ist, in das man Buchstaben eingeritzt hat; nach dem Abwischen des Wachses zeigt sich die Schrift im Glase eingeeätzt.

Gruppe des Stickstoffs.

**Stickstoff. Phosphor. Arsen. Antimon.
Wismut. Vanadin. Tantal. Niob.**

Diese Elemente bilden gleichartig konstituierte Verbindungen, in welchen sie drei- und fünfwertig auftreten. Wie bei der Chlor- und Sauerstoffgruppe findet auch hier mit zunehmendem Atomgewicht Abnahme der Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, Zunahme der Dichte und Hervortreten des metallischen Charakters statt.

Die Elemente der zweiten Reihe (Wismut etc.) besitzen schon vollständig metallischen Charakter; sie verbinden sich nicht mehr mit Wasserstoff, während die Elemente der ersten Reihe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen bilden. Der basische Charakter dieser Wasserstoffverbindungen, sowie der säurebildende der Oxyde nimmt mit der Zunahme der metallischen Eigenschaften immer mehr ab. Ammoniak (NH_3) hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen; Phosphorwasserstoff (PH_3) verbindet sich nur mit HBr und HJ , Arsenwasserstoff (AsH_3) und Antimonwasserstoff (SbH_3) zeigen keine basischen Eigenschaften mehr; N_3H ist eine Säure.

Während die Oxyde des Stickstoffs, Phosphors und Arsens ausgeprägt säurebildenden Charakter haben, zeigt das Antimontrioxyd bereits neben den Eigenschaften eines schwachen Säureanhydrids auch schon die eines Basenanhydrids, während Wismuttrioxyd nur noch basische Eigenschaften zeigt.

Die Pentoxyde sind sämtliche Säureanhydride; die vom Wismut-pentoxyd sich ableitende Säure ist, entsprechend dem metallischen Charakter des Wismuts, sehr unbeständig.

Wegen des überwiegend metallischen Charakters wird das Wismut und seine Verbindungen bei den Metallen besprochen, und ebenso die seltenen, sich ihm anschließenden Elemente.

Argonium. Helium.

Diese beiden neuerdings entdeckten Stoffe sind in ihrem chemischen Verhalten dem Stickstoff sehr ähnlich, jedoch noch indifferent; sie sind durch ihre Spektren charakterisiert; ob sie Elemente oder nur allotropische Modifikationen (S. 71) bekannter Elemente sind, ist noch nicht festgestellt.

Argonium findet sich in der Luft (0,9 Volumproz.), in den Gasen vieler Mineralquellen, sowie in den Gasen, welche die Mineralien Cleveit, Bröggerit und Uraninit beim Erhitzen entwickeln. Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, löslich in 25 Th. Wasser, 20mal schwerer wie H_2 , bei -121° und 50 Atmosph. Druck eine farblose Flüssigkeit bildend. Es wird erhalten, indem man Luftstickstoff über glühendes Magnesium oder Lithium leitet, wobei der Stickstoff gebunden wird.

Helium findet sich in Spuren in der Luft, in den Gasen einiger Mineralquellen, in den Gasen, welche Cleveit etc. (siehe oben) entwickeln, sowie in enormer Menge neben Wasserstoff in der

Atmosphäre der Fixsterne und der Sonne (daher sein Name). Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, dessen Verflüssigung noch nicht gelungen ist, in Wasser fast unlöslich, zweimal schwerer wie H. Es wird erhalten, indem man die beim Erhitzen von Cleveit etc. (siehe S. 110) gewonnenen, aus Argonium und Helium bestehenden Gase in einer GEISLERSCHEN Röhre mit Magnesiumfaden einem starken elektrischen Strome aussetzt, wobei das Argonium vom Magnesium gebunden wird (S. 110).

1. Stickstoff oder Nitrogenium.

Atomgewicht 14 = N.

Vorkommen. Frei, gemengt mit Sauerstoff, in der Luft, von der er 78,1 Vol.-Proz. ausmacht; gebunden hauptsächlich als Kaliumnitrat, KNO_3 , und Natriumnitrat, NaNO_3 , von denen sich letzteres in großen Mengen in Südamerika als Chilispeter vorfindet, ferner in den für das Leben der Pflanzen und Tiere wichtigsten Bestandteilen derselben (Eiweiß, Blut, Muskeln, Nervensubstanz etc.), sowie in fossilen Pflanzen (Steinkohlen).

Darstellung. 1. Indem man der Luft den Sauerstoff entzieht: a. Durch Verbrennen von Phosphor unter einer mit Luft gefüllten, durch Wasser abgeschlossenen Glasglocke; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5), welches sich in Wasser löst, und Stickstoff bleibt übrig.

b. Durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich Kupferoxyd bildet und Stickstoff entweicht.

2. Durch Zersetzung verschiedener Verbindungen des Stickstoffs, z. B. a. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrit, welches hierbei in Wasser und Stickstoff zerfällt: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = 2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$; oder durch Kochen einer Lösung von Kaliumnitrit (KNO_2) mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl), wobei zuerst Ammoniumnitrit entsteht, welches dann, wie angegeben, zerfällt: $\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_2$.

b. Durch Einleiten von Chlor in stets überschüssige Ammoniaklösung (S. 116): $2\text{NH}_3 + 6\text{Cl} = 2\text{N} + 6\text{HCl}$.

HCl bildet dabei mit dem unzersetzten Ammoniak weisse Dämpfe von Ammoniumchlorid, NH_4Cl , welche sich im Wasser lösen: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ (S. 115).

Der nach 1. gewonnene Stickstoff enthält stets Argonium (S. 110).

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, wenig löslich in Wasser, 0,97mal leichter als Luft, bei etwas unter -146° und gleichzeitigem Drucke von 35 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend; brennende Körper erlöschen sofort darin; es wirkt erstickend, nicht weil es giftig ist, sondern durch den Mangel an Sauerstoff. Trotzdem der Stickstoff chemisch sehr indifferent ist, bildet er doch indirekt eine Anzahl scharf charakterisierter Verbindungen. Direkt vereinigt er sich in der Kälte mit Lithium, bei Rotglut mit Bor, Titan, Silicium, Magnesium, Calcium, Baryum, Strontium, unter dem Einflusse des elektrischen Funkens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Erkennung. Nur an der Abwesenheit aller Kennzeichen, die andere Gase charakterisieren.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Azoimid, N_3H . Hydrazin, N_2H_4 .
Ammoniak NH_3 . Hydroxylamin $NH_2(OH)$.

Azoimid, Stickstoffwasserstoffsäure, $HN \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$.

Darstellung. Man erhitzt Ammoniak, NH_3 , mit Natriummetall, wodurch Natriumamid NH_2Na entsteht, welches bei Gegenwart von Stickoxydul, N_2O , das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure liefert: $2NH_2Na + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$; durch Destillation des Salzes mit verd. Schwefelsäure erhält man verd. Azoimid; ferner wird es aus Benzoylazoimid (siehe dieses) erhalten.

Eigenschaften. Eine bei 37° unzersetzt siedende, ätzende, saure, wasserhelle Flüssigkeit, unerträglich riechend, mischbar mit Alkohol und Wasser; mit glühenden Körpern, häufig sogar von selbst, unter glänzender Lichterscheinung explodierend, eingeatmet, selbst verdünnt, Kopfschmerz und Entzündung der Nasenschleimhaut erzeugend.

Durch Auflösen von Metallen in der wässrigen Säure oder durch Neutralisieren derselben mit Basen entstehen die Stickstoffmetalle, den Chlormetallen in jeder Beziehung vergleichbar. Silbernitrat und Merkuronitrat fallen aus der Stickstoffwasserstoffsäure Stickstoffsilber, N_3Ag , resp. Stickstoffkalomel, N_3Hg . Von den Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sich die Stickstoffwasserstoffsäure durch ihre höchst

explosiven Eigenschaften, welche ein Operieren mit der wasserfreien Säure unmöglich machen; ihre Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen explodieren weniger energisch.

Hydrazin, Diamid, $H_2N NH_2$, wird aus seinen Salzen durch Erwärmen mit Alkalien als eine eigentümlich riechende, in Wasser leicht lösliche, Lackmus bläuende Flüssigkeit erhalten, welche bei $113,5^\circ$ siedet, bei 1° erstarrt und selbst bei 300° noch beständig ist. Dasselbe wirkt stark reduzierend und gibt mit den Aldehyden und Ketonen (siehe diese) schwerlösliche, kristallinische Verbindungen.

Hydrazinsalze, z. B. $N_2H_4(HCl)_2$, entstehen durch Zersetzung eines Diazofettsäureesters (siehe Amidosäuren). Hydrazin verbindet sich direkt mit Säuren, weshalb man seine Salze entstanden annehmen kann, indem das zweiwertige, metallähnliche Radikal Diammonium ($H_3N^+ NH_3$) je 2H einer Säure ersetzt.

Ammoniak, NH_3 . *Vorkommen.* Gebunden an Säuren in geringer Menge in der Luft, dem Regenwasser und im Erdboden, und folglich auch in vielen Quellwässern, geringe Mengen finden sich auch in den meisten nordischen Urgesteinen. Ammoniumnitrat entsteht bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf feuchte Luft: $2H_2O + 2N + O = NH_4^+ NO_3^-$, Ammoniumnitrit entsteht beim Verdunsten des Wassers, bei jeder Verbrennung an der Luft und bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers: $2H_2O + 2N = NH_4^+ NO_2^-$, Ammoniumkarbonat bei der Fäulnis organischer Substanzen und ist daher in der Ackererde enthalten. Fast alle stickstoffhaltigen organischen Körper geben beim Kochen mit konz. Schwefelsäure Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$.

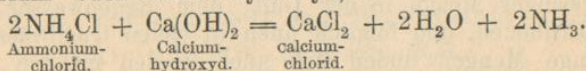
Darstellung. Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich im freien Zustande nur unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung (S. 69) zu Ammoniak, hingegen verbinden sie sich in statu nascendi, z. B. wenn man Zink in 5—6prozentiger Salpetersäure löst (S. 126); es findet dann keine Wasserstoffentwicklung statt, sondern die freigemachten Wasserstoffatome wirken auf die überschüssige Salpetersäure und reduzieren sie zu Stickstoff, welcher sich sofort mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet: $3Zn + 6HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 6H$.
 $2HNO_3 + 10H = 6H_2O + 2N$. $2N + 6H = 2NH_3$;

das gebildete Ammoniak wird von der noch unzersetzten Salpetersäure in Ammoniumnitrat übergeführt: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$; noch leichter findet diese Reduktion durch feinverteiltes metallisches Aluminium, Zink, Eisen bei Gegenwart starker Basen statt.

Unter ähnlichen Umständen bildet sich Ammoniak bei der Fäulnis organischer stickstoffhaltiger Substanzen oder beim Erhitzen derselben unter Luftabschluss (also bei deren trockener Destillation) oder beim Erhitzen derselben mit starken Basen, da auch dann naszierender Stickstoff und Wasserstoff zusammentreffen.

Früher wurde ein Salz des Ammoniaks, das Ammoniumchlorid, durch trockene Destillation von Kamelmist in der Oase des Jupiter Ammon gewonnen, daher es Salmiak, Sal Ammoniacum, heißt.

Man bereitet Ammoniak im Großen ausschliesslich durch Erhitzen seiner Salze mit einer starken Base, wie Natrium- oder Calciumhydroxyd, z. B.:



Jetzt wird alles Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (Koks- und Leuchtgasfabrikation) als Nebenprodukt gewonnen.

Steinkohle enthält gegen 1,5 Proz. Stickstoff, welcher beim Erhitzen größtenteils mit dem ebenfalls vorhandenen Wasserstoff Ammoniak bildet. Beim Leiten des Leuchtgases durch Wasser wird das Ammoniak absorbiert, die Lösung (Gaswasser) wird mit Salzsäure neutralisiert (Prozess S. 115) und zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Ammoniumchlorid wird durch Sublimation gereinigt und durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd zerlegt.

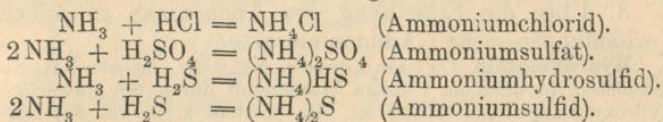
Eigenschaften. Farbloses Gas, dessen eigentümlicher, stechender Geruch die kleinsten Mengen erkennen läßt. Es ist 0,59mal leichter als Luft und muß über Quecksilber aufgefangen werden, da 1 Vol. Wasser bei 0° 1050 Vol. des Gases löst. Bei -40° oder bei einem Drucke von 7 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -80° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Flüssiges Ammoniak absorbiert beim Verdunsten viel Wärme und hierauf beruht die Darstellung von Eis im Apparate von CARRÉ.

Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht und ist an der Luft nicht brennbar, hingegen verbrennt es in reinem Sauerstoff mit gelblicher Flamme zu Wasser und Stickstoff und daher umgekehrt auch Sauerstoff in Ammoniak (S. 65): $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$.

Chlorgas entzündet sich in Ammoniakgas unter Bildung weißer Dämpfe von Ammoniumchlorid. (S. 116).

Glühhitze oder andauernde, kräftige, elektrische Funken zerlegen 2 Vol. Ammoniakgas in 1 Vol. N und 3 Vol. H, woraus sich die Molekularformel NH_3 ergibt.

Ammoniak besitzt sowohl gasförmig wie auch in Lösung stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren durch direkte Addition zu Salzen, welche die größte Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, weshalb Ammoniak früher flüchtiges Alkali hieß.



In den Ammoniakverbindungen verhält sich also die Gruppe NH_4 wie ein einwertiges Metall, indem sie den Wasserstoff der Säuren unter Salzbildung ersetzt; man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium, und die Verbindungen des Ammoniaks Ammoniumsalze; diese Salze werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle im Anschlusse an diese beschrieben.

Salmiakgeist, Ätzammoniak heißt die wässrige Lösung des Ammoniaks, deren spez. Gewicht um so kleiner ist, je größer der Ammoniakgehalt; sie enthält bei 16° gesättigt etwa 37 Gewichtsproz. NH_3 , hat den Geruch des Ammoniaks, färbt Lackmus blau, verhält sich wie eine starke Base und kann als eine wässrige Lösung von NH_4OH , entsprechend KOH , betrachtet werden. Diese Verbindung ist zwar frei nicht bekannt, aber organische Derivate derselben, die sog. Ammoniumbasen (siehe Abt. III), welche sich wie wässrige Lösungen von KOH oder NaOH verhalten. *Liquor Ammonii caustici, Ammonia, spez. Gew. 0,96, enthält 10 Gewichts-

proz. NH_3 und wird gewöhnlich durch Verdünnen des käuflichen konz. Salmiakgeistes erhalten.

*Liquor Ammonii anisatus ist eine Mischung von Liquor Ammonii caust., Alkohol und Anisöl.

Erkennung. 1. Freies Ammoniak ist leicht an seinem Geruch zu erkennen, sowie an der Braunfärbung, die befeuchtetes Kurkumapapier und an der Blaufärbung, die befeuchtetes rotes Lackmuspapier erleidet, wenn es in eine ammoniakhaltige Atmosphäre kommt. Nach längerem Liegen nehmen die Papiere infolge der Verdunstung des Ammoniaks wieder ihre ursprüngliche Farbe an.

2. In wässriger Lösung erkennt man die geringsten Ammoniakmengen, durch die Braunfärbung oder braune Fällung, die NESSLERSches Reagenz (siehe dieses) hervorbringt.

3. Über die Erkennung des Ammoniaks in seinen Verbindungen siehe „Ammoniumsalze.“

Hydroxylamin, Oxyammoniak, $\text{NH}_2(\text{OH})$, ist als NH_3 zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwertige Hydroxylgruppe OH ersetzt ist. Es entsteht z. B. bei der Einwirkung von Zinn auf verd. Salpetersäure (s. S. 126): $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet explosive, farblose, bei 33° schmelzende, zerfließliche Kristalle, ist geruchlos, reagiert alkalisch, wirkt stark reduzierend und verbindet sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen. Hydroxylaminchlorid, $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$, bildet farblose, leichtlösliche, giftige Kristalle.

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorstickstoff, NCl_3 . Leitet man Chlor in überschüssige Ammoniaklösung, so bildet sich Ammoniumchlorid und Stickstoff entweicht (S. 111). Ist hingegen Chlor im Überschusse, so wird das Ammoniumchlorid noch weiter zersetzt unter Bildung von Chlorstickstoff:



Chlorstickstoff bildet eine schwere, ölige, stechend riechende Flüssigkeit und ist die gefährlichste aller chemischen Verbindungen, da sie sich beim Erwärmen oder bei der leisesten Berührung mit vielen Stoffen, häufig auch von selbst, unter äußerst heftiger Explosion zersetzt.

Bromstickstoff, NBr_3 , ist obigem ganz ähnlich.

Jodstickstoff, NJ_2 , bildet sich neben Dijodstickstoff, NHJ_2 , bei der Einwirkung von viel Jod auf Ammo-

niaklösung als braunschwarzer Körper, der feucht ziemlich beständig ist, trocken aber wie NCl_3 explodiert.

c. Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Die atmosphärische Luft besteht aus 78,10 Vol.-Proz. Stickstoff, 0,9 Vol.-Proz. Argonium und 21,0 Vol.-Proz. Sauerstoff oder aus 75,5 Gew.-Proz. Stickstoff, 1,3 Gew.-Proz. Argonium (S. 110) und 23,2 Gew.-Proz. Sauerstoff.

Ferner enthält die Luft stets noch Spuren von Helium (S. 110) und Ammoniak, sowie von Wasserdampf, Kohlensäure; ihre durchschnittliche volumetrische Zusammensetzung ist daher:

77,45 Proz. Stickstoff.	0,84 Proz. Wasserdampf.
20,77 „ Sauerstoff.	0,04 „ Kohlendioxyd.
0,90 „ Argonium.	0,0001 „ Ammoniak.

Außerdem sind zahlreiche Mikroorganismen, die Ursache der Gärung, Fäulnis und verschiedener Krankheiten, vorhanden.

Ein Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,293 g; die Luft ist also 773,4 mal leichter als Wasser und 14,33 mal schwerer als Wasserstoff (S. 61).

Bei -140° und gleichzeitigem Druck von 39 Atmosph. wird die Luft zu einer schwachbläulichen Flüssigkeit verdichtet, welche unter dem Druck einer Atmosph. bei -190° siedet.

Die Verflüssigung der Luft und anderer Gase wird durch die Anwendung des LINDE'schen Gegenstromapparates sehr erleichtert.

Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Kompressor, vermittelst dessen Luft angesaugt und unter einen Druck von ca. 175 Atmosphären gebracht wird. Aus dem Kompressor gelangt dann die verdichtete Luft in eine Röhre, welche mit Kühlwasser umgeben ist. Diese Röhre mündet in der Mitte des Deckels eines zylinderförmigen Gegenstrom-Apparates, der in seinem Inneren 2 ineinander gewundene Spiralen aus Kupfer besitzt, durch deren eine die aus dem Kompressor kommende Luft unter dem ursprünglichen Druck von 175 Atmosphären nach unten hin strömt und durch ein geöffnetes Regulierventil in ein doppelwandiges Glasgefäß gelangt, wo sie sich ausdehnen kann. Infolge dieser Ausdehnung kühlt sie sich ab und wird nun in die zweite der Kupferspiralen des Gegenstrom-Apparates geprefst, kühlt hier die direkt vom Kompressor herkommende und durch die erste Spirale niederströmende neue Luft ab und wird dann durch ein zweites äußeres Rohr, welches den Gegenstrom-Apparat mit dem Kompressor verbindet, nach dem letzteren geleitet, von wo aus sie ihren Kreislauf von neuem beginnt, bis schließlich nach mehrmaliger Ausdehnung und Abkühlung sowohl im Glasgefäße als auch im Gegen-

strom-Apparat die kritische Temperatur von -140° erreicht ist. In dem Momente beginnt die Verflüssigung; die flüssige Luft wird in einem Sammelgefäß aufgefangen und kann von hier aus vermittelst eines Hahnes abgezapft werden.

Das Verhältnis zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Luft ist an allen Punkten der Erdoberfläche fast unveränderlich; trotzdem ist die Luft aus folgenden Gründen als ein Gemenge dieser Gase zu betrachten:

1. In der Luft finden sich die Eigenschaften des Stickstoffs und Sauerstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart etwas modifiziert, während ja bei chemischer Vereinigung der Elemente neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Bei einer chemischen Vereinigung wird stets Wärme frei oder gebunden; wenn man aber Sauerstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse wie sie die Luft bilden mischt und den elektrischen Funken durchschlagen läßt, so findet weder Temperatur- noch Volumveränderung statt, und das Gemenge zeigt, wie auch vorher, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft.

3. Das Gewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der Luft weicht von dem ihrer Atomgewichte ab. Ferner geschieht die chemische Vereinigung der Gase nach einfachen Raumverhältnissen (S. 10), was bei der Luft gleichfalls nicht der Fall ist.

4. Schüttelt man Luft mit Wasser, so löst sich eine bestimmte Menge derselben auf; treibt man dieselbe durch Kochen wieder aus und bestimmt ihre Zusammensetzung, so findet man, daß sie jetzt aus 34,9 Vol.-Proz. Sauerstoff und 65,1 Vol.-Proz. Stickstoff besteht. Wäre die Luft eine chemische Verbindung, so müßte sie in Wasser gelöst die gewöhnliche Zusammensetzung haben; statt dessen hat das Wasser im Verhältnis mehr Sauerstoff als Stickstoff aufgenommen, da ersterer in Wasser löslicher ist (wichtig für Wassertiere).

5. Läßt man Luft durch eine dünne Kautschukmembran in ein luftleeres Gefäß treten, so erhält man ein Gemisch von 2 Vol. Sauerstoff und 3 Vol. Stickstoff, in welchem sich ein glühender Span wieder entzündet.

Die Zusammensetzung der Luft ist infolge der Diffusion der Gase (S. 37) überall nahezu dieselbe.

Durch Atmung, Verbrennung, Fäulnis, Verwesung werden der Luft zwar fortwährend bedeutende Mengen Sauerstoff entzogen und Kohlendioxyd und Ammoniak zugeführt, aber die grünen Pflanzenteile nehmen das Kohlendioxyd auf und zersetzen es unter Abscheidung von Sauerstoff, indem sie den Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden; ebenso nehmen sie das Ammoniak auf, um den zur Bildung ihrer wichtigsten Bestandteile nötigen Stickstoff zu erhalten, da der Stickstoff im freien Zustande meistens nicht von der Pflanze als Nahrungsmittel verwendet werden kann.

Der Kohlendioxydgehalt der Luft beträgt im Freien durchschnittlich 0,04 Vol.-Proz., kann aber in Räumen bei Anwesenheit vieler Menschen oder beim Brennen vieler Gasflammen auf einige Prozente steigen.

Gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd werden flüchtige, unangenehm riechende, organische Substanzen ausgeschieden, welche den mit vielen Menschen erfüllten Räumen den eigentümlichen, unangenehmen Geruch erteilen und höchst schädlich auf den Organismus wirken. Es wird demnach mit dem Gehalt an Kohlendioxyd auch der Gehalt der Luft an diesen schädlichen Stoffen zunehmen, und man kann daher in bewohnten Räumen aus dem Kohlendioxydgehalt der Luft auf deren Güte schließen, da eine direkte Bestimmung der erwähnten giftigen Stoffe noch nicht gelungen ist. Der Kohlendioxydgehalt der Luft in von Menschen bewohnten Räumen soll $1\frac{0}{100}$ nicht überschreiten.

Der Wasserdampf der Luft hängt von deren Temperatur ab und ist der Spannkraft der Wasserdämpfe (S. 76) entsprechend; gewöhnlich beträgt er 50—70 Proz. der Wassermenge, welche zur vollständigen Sättigung der Luft erforderlich ist. Ist die Menge größer, so scheint die Luft unangenehm schwül und feucht, wenn kleiner, unangenehm trocken.

Der Ammoniakgehalt der Luft ist sehr gering und beträgt ca. 1 Teil in 1 000 000 Teilen Luft.

1. Bestimmung des Stickstoffs und Sauerstoffs.
a. Dem Volumen nach, indem man ein bestimmtes Volumen Luft in einer an einem Ende geschlossenen und mit Millimeterteilung versehenen Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber absperrt und dann genügend Wasserstoff zuführt. Läßt man zwischen zwei ins Innere der Röhre führenden Platinspitzen einen elektrischen Funken überspringen, so entsteht unter Explosion Wasser, und das Volumen der Gase vermindert sich nach dem Erkalten dementsprechend. Z. B. 100 Vol. Luft + 50 Vol. Wasserstoff hinterlassen nach der Explosion 87 Vol. Gas. Es sind demnach 63 Vol.

des Gases zu Wasser verdichtet worden, und der dritte Teil hiervon = 21 Vol. ist die in 100 Vol. Luft enthaltene Menge Stickstoff.

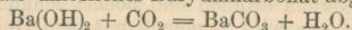
b. Man leitet ein gemessenes Volumen Luft über gewogenes, glühendes Kupfer, ermittelt dessen Gewichtszunahme (= dem Sauerstoff) und mißt das Volumen des übrig bleibenden Stickstoffs.

2. Bestimmung des Wasserdampfes. a. Nach physikalischen Methoden mittelst des DANIELSchen Hygrometers oder des AUGUSTSchen Psychrometers.

b. Auf chemischem Wege zugleich mit dem Kohlendioxyd, indem man aus einem kalibrierten Gefäße ein bestimmtes Volumen Wasser auslaufen und dafür gleichviel Luft nachströmen läßt, welche vorher durch mehrere mit Calciumchlorid und dann durch mit Kaliumhydrat gefüllte Röhren geleitet wurde. Die Gewichtszunahme der Calciumchloridröhren ergibt den Gehalt des Luftvolumens an Wasser, der Kaliumhydratröhren an Kohlendioxyd.

3. Bestimmung des Kohlendioxyds. a. Siehe oben 2 b.

b. Man füllt einen großen, ca. 10 Liter haltenden Glasballon, dessen Rauminhalt genau bestimmt ist, mittelst eines Blasebalges mit der zu prüfenden Luft, setzt eine gemessene Menge Baryumhydratlösung zu, verschließt und schüttelt, wobei alles Kohlendioxyd absorbiert und als unlösliches Baryumkarbonat abgeschieden wird:



Der Gehalt der Baryumhydratlösung an Baryumhydrat ist folglich nach dem Versuche geringer als vorher, und indem man denselben in beiden Fällen mit Hilfe einer Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalte ermittelt, kann man aus der Differenz die Menge des absorbierten Kohlendioxyds berechnen.

d. Verbindungen mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul	N_2O .	Untersalpetrige Säure HNO .
Stickstoffoxyd	NO .	—
Stickstofftrioxyd	N_2O_3 .	Salpetrige Säure HNO_2 .
Stickstoffdioxyd	NO_2 .	—
Stickstofftetroxyd	N_2O_4 .	—
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5 .	Salpetersäure HNO_3 .

Sauerstoff verbindet sich direkt mit Stickstoff weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur; nur wenn man elektrische Funken längere Zeit durch ein trockenes Gemenge dieser Gase schlagen läßt, vereinigen sich beide teilweise zu roten Dämpfen von Stickstoffdioxyd, NO_2 .

Stickstoffoxydul, Stickoxydul, N_2O oder $\text{O} < \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} >$

Darstellung. Es bildet sich neben Stickoxyd, NO , bei der Einwirkung von etwa 12 proz. Salpetersäure auf Zink oder Zinn (siehe S. 126): $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$; gewöhnlich stellt man es dar durch Erhitzen von Ammoniumnitrat: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses, neutrales Gas, 1,52 mal schwerer wie die Luft, von süßlichem Geschmacke, bei 0° unter einem Drucke von 30 Atmosphären oder unter gewöhnlichem Drucke bei -88° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -100° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Glimmende Kohle und entzündeter Phosphor verbrennen darin wie im Sauerstoffgas; schwachbrennender Schwefel erlischt, da derselbe nicht die zur Zerlegung des Gases in $N_2 + O$ nötige Wärme entwickelt, während starkbrennender Schwefel oder eine Kerze lebhaft fortbrennen. Mit dem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt, explodiert es beim Entzünden: $N_2O + 2H = H_2O + 2N$; mit Sauerstoff verbindet es sich nicht. 1 Vol. Wasser löst bei 0° 1,30 Vol. des Gases; hierdurch und weil es mit Stickoxyd keine roten Dämpfe von Stickdioxyd bildet, unterscheidet es sich leicht vom Sauerstoff. Stickoxydul bringt eingeatmet kurze Betäubung hervor, und wegen des eigentümlichen Zustandes, den es hierbei erzeugt, heißt es auch Lach- oder Lustgas.

Erhitzt man Natriummetall in einem abgesperrten Volumen Stickoxydul, so verbrennt es zu Natriumoxyd, und es bleibt ein dem angewandten Volumen N_2O gleiches Volumen reiner Stickstoff zurück. Da nun 2 Vol. Stickoxydul 44 Gewichtseinheiten wiegen und 2 Vol. Stickstoff = 28 Gewichtseinheiten, so muß der gebundene Sauerstoff 16 Gewichtsteile = 1 Vol. betragen, und es ergibt sich hieraus die Formel N_2O .

Untersalpetrige Säure, Nitrosylsäure, HNO , richtiger $H_2N_2O_2$ oder $HO-N-N-OH$, bildet sich nicht aus $N_2O + H_2O$, hingegen zerfällt sie in diese (s. unten).

Sie entsteht beim Behandeln von Silberhyponitrit, $Ag_2(NO)_2$, (siehe unten) mit einer Lösung von HCl in Äther, wobei $Ag_2(NO)_2$ in $AgCl$ und freie $H_2N_2O_2$ zerfällt, die nach dem Verdampfen des Äthers in weißen, leicht explodierenden Kristallen erhalten wird.

Untersalpetrigsaure Salze oder Hyponitrite entstehen durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf die wässrige Lösung der Nitrate oder Nitrite; durch Fällen der Alkalisalze mit Silbernitrat erhält man hellgelbes Silberhyponitrit. Beim Zersetzen der Salze mit Schwefelsäure zerfällt die freiwerdende untersalpetrige Säure sofort zum Teil in $H_2O + N_2O$, zum Teil nach der Gleichung $3H_2N_2O_2 = 2N_2O_3 + 2NH_3$.

Stickstoffoxyd, Stickoxyd, NO . *Darstellung.* Durch Einwirkung etwa 25 proz. Salpetersäure (siehe

S. 126), auf Kupfer, Quecksilber, Silber und viele andere Metalle, z. B.: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

Das so erhaltene Gas enthält noch Stickstoff und Stickoxydul beigemischt. Leitet man es in eine kalte Lösung von Ferrosulfat, so wird nur das NO absorbiert, wobei eine schwarzbraun gefärbte Verbindung beider entsteht. Erwärmt man diese Lösung bei Luftabschluss, so entweicht reines Stickoxyd.

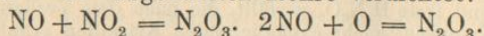
Eigenschaften. Farbloses, neutrales Gas, 1,04 mal schwerer als Luft, etwas unter -93° bei gleichzeitigem Drucke von 71 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Durch brennende Körper wird es in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt, erfordert aber hierzu eine höhere Temperatur als Stickoxydul; deshalb erlischt brennender Schwefel, eine Kerze oder glühende Kohle darin, während ein stark brennender Holzspahn oder entzündeter Phosphor mit grossem Glanze fortbrennen. Mit Wasserstoff gemischt verbrennt es beim Anzünden ohne Explosion: $\text{NO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}$. 20 Vol. Wasser lösen bei 0° 1 Vol. Stickoxyd.

Es unterscheidet sich von allen anderen Gasen dadurch, dafs es sich bei Luft- oder Sauerstoffzutritt durch Bildung von NO_2 braungelb färbt, weshalb man vermittelst Stickstoffoxyd Spuren von freiem Sauerstoff in Gasgemengen erkennen kann.

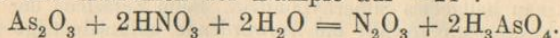
Beim Erhitzen von Natrium in einem abgesperrten Volumen NO bleibt die Hälfte des angewandten Volumens als Stickstoff übrig, woraus sich die Formel ähnlich wie bei N_2O feststellen läfst.

Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 .

Darstellung. Indem man gleiche Volume Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd oder eine Mischung von 4 Volumina Stickstoffoxyd und 1 Vol. Sauerstoff in einer auf unter -21° abgekühlten Röhre verdichtet:



Gemengt mit etwas Stickstoffdioxyd erhält man es durch Destillation von Arsentrioxyd (As_2O_3) mit Salpetersäure und Abkühlen der Dämpfe auf -21° :



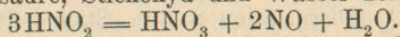
Eigenschaften. Tiefblaue Flüssigkeit, welche bei -30° noch nicht erstarrt und über -21° allmählich, bei ihrem Siedepunkt ($3,5^\circ$) aber vollständig zerfällt in ein Gemenge von NO_2 + NO, welche sich beim Abkühlen wieder zu

N_2O_3 vereinigen; demnach existiert letzteres nur im flüssigen Zustande; Schwefelsäure absorbiert N_2O_3 , resp. $NO_2 + NO$, unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, (S. 92):

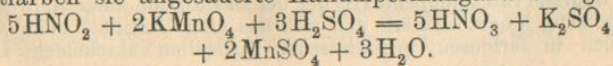
$2SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + N_2O_3 = 2SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O(NO) \end{matrix} + H_2O$; diese Lösung heißt nitrose Säure (S. 92) und ist im unverdünnten Zustande sehr beständig.

Salpetrige Säure, HNO_2 oder $ON(OH)$. *Vorkommen.* Gebunden an Ammoniak in geringer Menge in der Luft, im Regenwasser, in vielen Quellwässern. Ammoniumnitrit bildet sich in kleiner Menge beim Verdunsten von Wasser an der Luft: $2N + 2H_2O = NH_4NO_2$, bei allen Verbrennungsprozessen bei Gegenwart von Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft, beim Rosten des Eisens, bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers. In manchen Pflanzensäften und tierischen Flüssigkeiten, z. B. im Nasenschleim und Speichel, finden sich Nitrite.

Darstellung und Eigenschaften. Flüssiges Stickstofftrioxyd löst sich in eiskaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche als HNO_2 betrachtet werden kann, aber schon bei Zimmertemperatur oder durch viel Wasser in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt:



Salpetrigsaure Salze oder Nitrite sind beständiger; dieselben entstehen beim Sättigen von HNO_2 mit Basen, mehrere auch beim Erhitzen der betreffenden Nitrate. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickeln sie rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd gemengt mit Stickstoffoxyd, indem die Schwefelsäure der freigemachten salpetrigen Säure das Wasser entzieht: $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$. Salpetrige Säure und ihre Zersetzungsprodukte wirken oxydierend und machen daher aus Jodsalzen Jod frei, weshalb die wässrige Lösung der Nitrite, mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister versetzt, sich bläut. (Nachweis im Brunnenwasser.) Andererseits wirken die Nitrite, durch ihr Bestreben, in Nitrate überzugehen, reduzierend, z. B. entfärben sie angesäuerte Kaliumpermanganatlösung:



Stickstoffdioxid, NO_2 . *Darstellung.* Indem man 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff mischt; gewöhnlich durch Erhitzen von Bleinitrat und Abkühlen der entweichenden Dämpfe: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$.

Es bildet sich auch in geringer Menge, wenn starke elektrische Funken durch ganz trockne Luft schlagen; ist dabei Wasserdampf zugegen, so entsteht Salpetersäure und salpetrige Säure. (Siehe unten.)

Eigenschaften. Rotbraunes, erstickend riechendes, stark oxydierendes Gas, daher aus Jodmetallen Jod frei machend und die Verbrennung vieler Körper unterhaltend. Mit Wasser zerfällt es in Salpetersäure und Stickoxyd (siehe unten c), weshalb man es früher für eine Säure hielt und Untersalpetersäure nannte. Mit abnehmender Temperatur färbt es sich immer heller, wobei das Volumgewicht stetig zunimmt, indem immer mehr Moleküle NO_2 in N_2O_4 übergehen. Durch starkes Abkühlen verdichten sich die Dämpfe zu

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , welches bei 0° eine fast farblose Flüssigkeit bildet, die bei -10° zu farblosen Kristallen erstarrt; über 0° wird die Flüssigkeit, infolge mit der Temperatur zunehmender Entstehung von NO_2 , immer gelber und bei 26° siedet sie und enthält dann schon 20 Proz. NO_2 (Dissoziation S. 35). Stickstofftetroxyd ist das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{N}_2\text{O}_4$), wie sein Verhalten gegen Wasser zeigt.

- a. mit wenig eiskaltem Wasser bildet es Stickstofftrioxyd und Salpetersäure: $2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HNO}_3$;
- b. mit überschüssigem eiskaltem Wasser (oder mit Basen) bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure (oder deren Salze): $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$;
- c. mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur bildet es Salpetersäure und Stickoxyd, da dann N_2O_4 zuerst in 2NO_2 gespalten wird: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$.

Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , erhält man durch Destillation von Phosphorpentoxyd (P_2O_5) mit Salpetersäure: $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$. Phosphorpentoxyd entzieht der Salpetersäure die Elemente des Wassers und verbindet sich damit zu Metaphosphorsäure (HPO_3), welche nicht flüchtig ist, während Stickstoffpentoxyd bei der Destillation unter teilweiser Zersetzung überdestilliert und sich aus dem Destillate beim Abkühlen in farblosen, prismatischen Kristallen abscheidet. Die

Kristalle schmelzen bei 30° zu einer gelben Flüssigkeit und zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur langsam, bei schnellem Erhitzen sowie beim längeren Aufbewahren unter Explosion zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Mit Wasser bildet es Salpetersäure.

Salpetersäure, HNO_3 oder $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$. *Vorkommen.*
Nur in ihren Salzen, den Nitraten, besonders als Natriumnitrat (Chilisalpeter, NaNO_3) in Peru in großen Mengen; sehr verbreitet, doch nicht in großer Menge in den oberen Erdschichten, namentlich in Ägypten und Ostindien, als Kaliumnitrat, als Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sog. Mauersalpeter, an kalkhaltigen Wänden von Ställen und Aborten.

In geringer Menge entsteht sie neben HNO_2 und Ammoniumnitrat, wenn elektrische Funken durch feuchte Luft schlagen (Vorkommen im Gewitterregenwasser): $2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$; ferner bilden sich Nitrate neben Nitriten bei allen Verwesungsprozessen. (Siehe „Nitrate“.) Auch manche Pflanzen enthalten Nitrate.

Darstellung. Durch Destillation der Alkalinitrate, meist des Chilisalpeters, mit überschüssiger Schwefelsäure (S. 126): $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$.

Natriumnitrat.

Natriumhydrogensulfat.

Die so erhaltene rohe Salpetersäure (*Acidum nitricum crudum) enthält 60–70% HNO_3 , aus ihr wird durch nochmalige Destillation die 68% HNO_3 enthaltende reine Salpetersäure des Handels erhalten.

Wasserfreie Salpetersäure erhält man durch Destillation der reinen Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure, worauf durch Durchleiten von Luft etwa entstandene Oxyde des Stickstoffs ausgetrieben werden.

*Acidum nitricum hat das spez. Gew. 1,153 und enthält 25% HNO_3 .

Eigenschaften. Wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit von 1,54 spez. Gew., bei -40° kristallinisch erstarrend, bei 86° unter teilweisem Zerfall in $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ zu sieden beginnend. Unterwirft man verdünnte Salpetersäure der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmählich bis auf 121° (S. 100), worauf eine Salpetersäure von konstantem Wassergehalt destilliert, welche 68% HNO_3

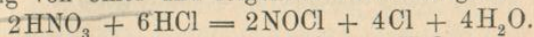
enthält und das spez. Gew. 1,41 hat; anderseits geben stärkere Salpetersäuren beim Erhitzen so lange HNO_3 ab, bis vorerwähnte Zusammensetzung eingetreten ist.

Ihr Dampf, durch glühende Röhren geleitet, zerfällt vollkommen in Stickdioxyd, Wasser und Sauerstoff: $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$; dieselbe Zersetzung erleidet sie teilweise, aufer beim Erhitzen, auch beim Stehen am Lichte, weshalb sie sich allmählich gelb färbt. Sie enthält 76,1 Proz. Sauerstoff, der zum Teil leicht an oxydierbare Körper abgegeben wird, weshalb sie eines der stärksten Oxydationsmittel ist und organische Farbstoffe (z. B. Indigolösung) zerstört. Sie löst oder oxydiert alle Metalle, ausgenommen Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium, und oxydiert alle Metalloide aufer Fluor, Chlor und Stickstoff. In allen diesen Fällen wird sie teilweise zu niederen Oxyden des Stickstoffs reduziert, und zwar sind die entstehenden Oxyde um so sauerstoffreicher, je konzentrierter die Säure ist; durch einige Metalle wird sehr verdünnte HNO_3 sogar zu NH_3 reduziert (S. 113), durch Zinn zu $\text{NH}_2(\text{OH})$ (S. 117); diese durch naszierenden Wasserstoff bewirkte Reduktion geschieht noch leichter in alkalischer Lösung (S. 114). Da Salpetersäure zum Trennen des Silbers vom Gold dient, heißt sie auch Scheidewasser.

Rauchende Salpetersäure (**Acidum nitricum fumans*). Destilliert man Alkalinitrate nur mit so viel Schwefelsäure, dafs normale Sulfate zurückbleiben ($2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$), so ist zur Vollendung der Reaktion eine höhere Temperatur nötig, und es wird hierdurch ein Teil der gebildeten Salpetersäure zersetzt: $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Man erhält so eine rotbraune, an der Luft rote Dämpfe ausstofsende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,45—1,50, aus einer Lösung von etwa 8% Stickstoffdioxyd in Salpetersäure bestehend. Sie wirkt noch stärker oxydierend, als farblose Salpetersäure; mit Wasser gemischt wird sie erst blau, dann grün, dann farblos, weil aus dem Stickstoffdioxyd zuerst salpetrige Säure, dann Salpetersäure entsteht (S. 124). Ihre Einwirkung auf brennbare Stoffe kann leicht zur Entzündung der letzteren führen.

Königswasser, Salpetersalzsäure, Aqua Regis, Acidum chloro-nitrosum, heist ein Gemenge von 3 Th. Salzsäure mit 1 Th. Salpetersäure, weil es neben allen anderen Metallen auch Platin und Gold (den König der Metalle) löst. Diese Wirkung tritt namentlich beim Erhitzen der Mischung hervor und beruht auf der Entstehung von Chlor und folgender Verbindungen:



Diese beiden Chlorverbindungen können als die Chloranhydride der Salpeter- und salpetrigen Säure betrachtet werden. (Chloranhydride nennt man Verbindungen, in welchen die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind.)

Salpetersaure Salze oder Nitrate bilden sich überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Gegenwart starker Basen und Luft verwesen, wobei das bei der Verwesung entstehende Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert wird: $\text{KOH} + \text{NH}_3 + 4\text{O} = \text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Bedingungen der Salpetersäurebildung sind fast in jeder Ackererde vorhanden, weshalb sich lösliche Nitrate im Quellwasser und den oberen Bodenschichten finden, namentlich in der Nähe von Ställen und Aborten. Der Gehalt eines Wassers an Nitraten deutet auf in Zersetzung begriffene organische Stoffe, und ist solches Wasser als Trinkwasser nicht verwendbar.

Nitrate sind fast alle in Wasser löslich; beim starken Erhitzen zersetzen sich die Alkalinitrate unter Freiwerden von Sauerstoff zu Nitriten, die übrigen Nitrate unter Entwicklung von $\text{NO}_2 + \text{O}$ in Oxyde oder Metalle; auf glühende Kohle geworfen verpuffen sie alle. Durch naszierenden Wasserstoff werden die löslichen Nitrate zu Nitriten oder Ammoniak (S. 113) reduziert.

Erkennung. 1. Kupferspäne mit Salpetersäure übergossen werden zu blauem Kupfernitrat unter Entwicklung roter Dämpfe von Stickstoffdioxid gelöst. Aus Nitraten setzt man durch Zusatz von Schwefelsäure die Salpetersäure zuerst in Freiheit.

2. Mischt man eine Lösung von Salpetersäure oder Nitraten mit einem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und schichtet nach dem Erkalten auf diese Mischung eine Ferrosulfatlösung, so bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring.

Die freier werdende Salpetersäure oxydiert hierbei einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat und wird zu Stickoxyd reduziert, welches mit dem noch unzersetzten Ferrosulfat eine braun gefärbte Verbindung bildet (S. 122); $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

3. Eine farblose Lösung von Diphenylamin (Abt. 3) in Schwefelsäure wird selbst durch Spuren von Salpetersäure, sowie von Stickdioxyd, tiefblau gefärbt.

2. Phosphor.

Atomgewicht 31 = P.

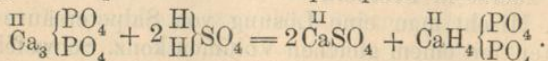
Vorkommen. Im Mineralreiche nur in Form von Phosphaten, d. h. Salzen der Phosphorsäure, H_3PO_4 , hauptsächlich kristallisiert als Phosphorit und amorph als Apatit, beide $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaClF}$, ferner als Redondaphosphat, Wavellit, Osteolith etc.; im Pflanzenreiche finden sich Phosphorverbindungen als Begleiter der Eiweißstoffe, namentlich in den Samen; im Tierreiche bildet Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\frac{2}{3}$ des Knochengerüsts; außerdem finden sich Phosphorverbindungen in der Milch, Nervensubstanz, im Eidotter, Harn, Gehirn und Blute. Phosphorreiche Exkremeute finden sich fossil als Guano und als Koprolithe.

Darstellung. Zuerst (1669) durch Glühen von eingedampftem Harn, jetzt nur aus Knochen.

Getrocknete Knochen enthalten im Durchschnitt 58 Proz. Calciumphosphat, 4 Proz. Magnesiumphosphat und Calciumchlorid, 6 Proz. Calciumkarbonat und Calciumfluorid, und 32 Proz. organische Substanz (Leim und Fett).

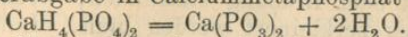
a. Die Knochen, welchen zuvor der Leim und das Fett entzogen wurde, werden gebrannt, wobei die organischen Substanzen zerstört werden und die anorganischen Bestandteile als Knochenasche zurückbleiben.

b. Die Knochenasche wird mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure behandelt, wobei unlösliches Calciumsulfat und gelöstes primäres Calciumphosphat entsteht:

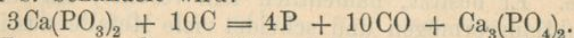


c. Das vom Niederschlag abgegossene primäre Calciumphosphat wird zur Sirupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt, getrocknet und bis zur schwachen Rot-

glut erhitzt; hierbei wird das primäre Calciumphosphat unter Wasserabgabe in Calciummetaphosphat verwandelt:



d. Der Glührückstand wird sodann in Thonretorten bis zur Weißglut erhitzt; die Kohle reduziert das Calciummetaphosphat teilweise zu Phosphor, indem sie mit dessen Sauerstoff Kohlenoxydgas (CO) bildet, während ein Drittel des Phosphors als Calciumphosphat hinterbleibt und wieder nach b. behandelt wird:



Bei Zusatz von Sand (SiO_2) wird hingegen aller Phosphor frei: $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{C} = \text{CaSiO}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$.

Der gebildete Phosphor entweicht als Dampf, welcher durch Einleiten in Wasser verdichtet wird; durch nochmalige Destillation wird er gereinigt, dann unter Wasser geschmolzen und in Glasröhren gegossen, weshalb er fast stets in Stangenform in den Handel kommt.

Eigenschaften. Phosphor (*Phosphorus) ist ein zwar durchscheinender, aber dennoch kristallinischer, schwach gelblicher Körper, in der Kälte spröde, bei Zimmertemperatur wachweich. Er hat das spez. Gew. 1,83, schmilzt bei 44° , siedet bei 288° und bildet dann einen farblosen Dampf, dessen Dampfdichte = 62 ist, woraus sich das Molekulargewicht 124 berechnet (S. 20). Da sein Atomgewicht nur 31 ist, so besteht demnach das Phosphormolekül im Dampfzustande aus 4 Atomen.

In Wasser ist Phosphor unlöslich; er wird im Dunkeln (S. 130) sowie, wegen seiner leichten Entzündlichkeit, unter Wasser aufbewahrt; er ist wenig löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in fetten Ölen (Oleum phosphoratum der Apotheken) und Schwefelkohlenstoff; aus letzterer Lösung kristallisiert er beim Verdunsten derselben in Rhombendodekaëdern aus (bei Luftabschluss, da er sich sonst entzündet). An der Luft raucht er unter Verbreitung von Ozongeruch, im Dunkeln leuchtet er ($\varphi\omega\gamma$, Licht und $\varphi\phi\omega\sigma$, Träger); hierbei oxydiert er sich zu phosphoriger Säure (H_2PO_3), zugleich bildet sich Ammoniumnitrit, Ozon und Wasserstoffsperoxyd. Wenig über seinem Schmelzpunkt (bei 60°) entzündet er sich und verbrennt mit blendend weißer Flamme zu Phos-

phorpentoxyd. Die Entzündung kann schon durch Liegen an der Luft oder Reibung stattfinden, weshalb er stets unter Wasser zerkleinert werden muß. Innerlich wirkt er sehr giftig; von ihm erzeugte Brandwunden gehen in bösertige Eiterung über.

Mit den Halogenen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammenercheinung, mit den meisten Metallen bildet er beim Erwärmen sog. Phosphide. Er besitzt, namentlich fein verteilt, ein starkes Reduktionsvermögen und scheidet viele Metalle aus ihren Salzlösungen aus, weshalb mit Silbernitrat getränktes Papier in einer Phosphorspuren enthaltenden Atmosphäre geschwärzt wird. Leitet man über schwach erwärmten Phosphor Wasserstoff, so brennt derselbe infolge seines Phosphorgehaltes mit hellgrüner Flamme.

Erkennung. Man bringt die auf gelben Phosphor zu prüfende Substanz in einen Kolben, welcher durch eine lange, von kaltem Wasser umspülte Röhre mit einer Vorlage verbunden ist. Wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt, so verflüchtigt sich der Phosphor mit dem Wasserdampf, und man sieht im Dunkeln da, wo der Dampf verdichtet wird, deutliches, meist ringförmiges Leuchten; ist die Phosphormenge nicht zu klein, so findet man auch Phosphorkügelchen in der Vorlage.

Roter Phosphor. *Darstellung.* Erhitzt man gelben Phosphor in einem verschlossenen Gefäße, das luftleer ist, oder ein Gas enthält, das nicht auf ihn einwirkt (z. B. in Kohlendioxyd oder Stickstoff) auf 300° , so verwandelt er sich in wenigen Minuten in eine dunkelrote Modifikation, welche genau so viel wiegt, wie der angewandte Phosphor. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge wird etwa unverändert gebliebener gelber Phosphor entfernt. Wird gelber Phosphor längere Zeit unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, so gehen seine äußeren Schichten gleichfalls in die rote Modifikation über.

Eigenschaften. Rotbraunes, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver vom spez. Gew. 2,19, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft und entzündet sich nicht durch Druck oder Reibung, sondern erst beim Erwärmen auf 260° .

Bei 100° verdampft er sehr langsam, ohne dafs die Dämpfe in gelben Phosphor übergehen; in einer nicht chemisch auf ihn einwirkenden Atmosphäre über 260° erhitzt, verdampft er, ohne vorher zu schmelzen; kann sich der Dampf hierbei ausdehnen, so geht er wieder in gelben Phosphor über.

Roter Phosphor tritt nicht, wie bisher angenommen, nur amorph, sondern auch hexagonal kristallinisch auf. Die kristallinische Struktur entzieht sich der mikro- und makroskopischen Beobachtung, und läfst sich nur durch das Verhalten gegen das polarisierte Licht feststellen.

Die geringere chem. Energie des roten Phosphors scheint auf der verminderten Beweglichkeit seiner Atome zu beruhen; bei seiner Bildung aus gelbem Phosphor findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, der rote Phosphor enthält daher weniger Energie.

Schwarzer Phosphor entsteht beim Erhitzen gewöhnlichen oder roten Phosphors mit Blei in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur Rotglut. Der Phosphor löst sich im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten in metallglänzenden, dunklen Rhomboedern aus, welche das spez. Gew. 2,34 haben und noch weniger aktiv sind, als roter Phosphor. Er ist wahrscheinlich nur eine besser kristallisierende rote Modifikation.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, PH_3 .

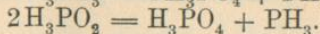
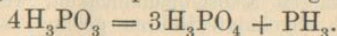
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin, PH_3 .

Darstellung. 1. Analog dem Arsenwasserstoff, AsH_3 , aus verd. Schwefelsäure, Zink und Phosphor. $\text{Ph}_2\text{Zn} + 6\text{HCl} =$

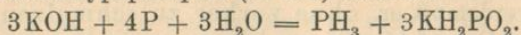
2. Durch Erhitzen phosphoriger Säure (H_3PO_3) oder unterphosphoriger Säure (H_3PO_2), welche in Phosphorsäure (H_3PO_4) und Phosphorwasserstoffgas zerfallen: $2\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn}$



3. Durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser oder Salzsäure: $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$.

4. Aus den Phosphoniumverbindungen (S. 131) durch Erhitzen mit Basen, analog wie NH_3 aus den Ammoniumverbindungen: $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{HOH}$.

5. Gewöhnlich stellt man PH_3 durch Kochen von Phosphor mit Kalihydratlösung dar, wobei außerdem noch Kaliumhypophosphit (S. 133) entsteht:



Eigenschaften. Das so erhaltene Gas enthält stets kleine Mengen des flüssigen, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs, P_2H_4 , welcher sich abscheidet, wenn man das Gas durch eine von Kältemischung umgebene Röhre leitet. Reiner PH_3 ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, giftiges, knoblauchartig riechendes, neutrales Gas, nicht selbstentzündlich, aber in Chlor- und Bromdampf sich entzündend und mit Oxydationsmitteln selbstentzündlichen P_2H_4 gebend. Angezündet verbrennt PH_3 zu Wasser und Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5), welches als weißer Rauch, der Ringe bildet, in die Höhe steigt. Im Gegensatze zu NH_3 ist PH_3 nur schwach basisch, indem er sich direkt nur mit HBr und HJ zu sog. Phosphoniumverbindungen, analog den Ammoniumverbindungen, vereinigt, z. B. zu Jodphosphonium, PH_4J , mit HCl vereinigt er sich erst bei -35° .

PH_3 wirkt reduzierend und scheidet daher aus vielen Metallsalzlösungen die betreffenden Metalle rein oder gemengt mit Phosphor ab.

Läßt man den elektrischen Funken durch eine mit PH_3 gefüllte Röhre schlagen, so scheidet sich amorpher Phosphor ab, und das Volumen des Gases nimmt um die Hälfte zu und besteht aus reinem Wasserstoff: 2 Vol. $\text{PH}_3 = 34$ Gewtle. geben 3 Vol. $\text{H} = 3$ Gewtle., der ausgeschiedene Phosphor wiegt 31 Gewtle.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 . durch Abkühlen des selbstentzündlichen PH_3 darzustellen, ist eine farblose, das Licht brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 57° siedet, sich an der Luft von selbst entzündet und wie PH_3 verbrennt. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Sumpfgas etc. erteilt diesen Selbstentzündlichkeit, weshalb sich PH_3 , wenn nicht durch abgekühlte Röhren geleitet, an der Luft von selbst entzündet.

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 . In Berührung mit Kohle, Schwefel oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes zerfällt flüssiger Phosphorwasserstoff in gasförmigen und festen: $5\text{P}_2\text{H}_4 = 6\text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2$. Letzterer bildet sich auch in geringer Menge bei der Darstellung von PH_3 aus $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl}$ und ist ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich bei 160° oder durch Stoß entzündet.

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Phosphortrichlorid, Phosphorchlorür, PCl_3 . Beim Leiten von trockenem Chlor über schwach erwärmten Phosphor entzündet sich dieser und bildet PCl_3 , welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend, indem es sich mit deren Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt: $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$.

Phosphorpentachlorid, Phosphorchlorid, PCl_5 , entsteht durch Einwirkungen von Chlor auf PCl_3 . Es ist ein kristallinischer gelblicher Körper, der sich mit viel Wasser zu Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$.

Mit wenig Wasser zerfällt es in Salzsäure und

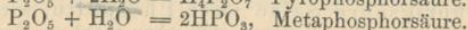
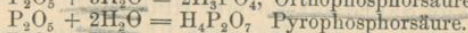
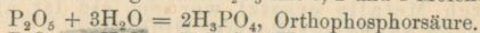
Phosphoroxychlorid, POCl_3 , einer farblosen rauchenden Flüssigkeit. $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$.

Phosphorbromide und -jodide sind den Chlorverbindungen ganz ähnlich. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandteile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen.

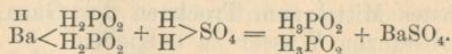
c. Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 .
Phosphortrioxyd, P_2O_3 .	Phosphorige Säure, H_3PO_3 .
	Orthophosphorsäure, H_3PO_4 .
Phosphorpentoxyd, P_2O_5 .	Metaphosphorsäure, HPO_3 .
	Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
Phosphortetroxyd, P_2O_4 .	Unterphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Die drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften scharf unterscheiden, können betrachtet werden als Verbindungen von P_2O_5 mit 3, 2 und 1 Molekül Wasser:



Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 . Die Salze derselben erhält man neben PH_3 beim Erwärmen von Basen mit Phosphor (S. 132). Nimmt man Baryumhydrat, so entsteht Baryumhypophosphit, aus welchem sich mit Schwefelsäure unlösliches Baryumsulfat ausscheidet und freie unterphosphorige Säure in Lösung bleibt, welche durch vorsichtiges Abdampfen unter der Luftpumpe konzentriert wird und eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit darstellt, die unter 0° zu großen, weißen Blättern erstarrt.



Beim Erwärmen zerfällt sie in Phosphorsäure und PH_3 (S. 131). Sie geht durch Sauerstoffaufnahme leicht in Phosphorsäure über und ist daher ein starkes Reduktionsmittel; sie reduziert Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd, ja selbst zu Schwefel, und fällt aus Gold- und Silbersalzlösungen etc. die Metalle.

Von den drei Atomen Wasserstoff läßt sich nur eins durch Metalle ersetzen; die unterphosphorige Säure ist also eine einbasische Säure der Formel $H_2PO(OH)$.

Unterphosphorigsaure Salze oder Hypophosphite haben reduzierende Eigenschaften wie die freie Säure und gehen an der Luft leicht in Phosphate über.

Phosphortrioxyd, P_2O_3 , (früher Phosphorigsäureanhydrid genannt). Leitet man einen sehr langsamen, trockenen Luftstrom über schwach erhitzten Phosphor, so verbrennt er mit fahler Flamme zu einem flüchtigen, weißen, amorphen, sich leicht zu P_2O_5 oxydierenden Pulver von Phosphortrioxyd, welches aber kein Anhydrid ist, sondern sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst, unter Abscheidung eines gelben, amorphen Körpers (vielleicht P_2O). Nach seiner Dampfdichte kommt dem Phosphortrioxyd die Formel P_4O_6 zu. In geschlossener Röhre auf etwa 500° erhitzt, zerfällt es in gewöhnlichen Phosphor und

Phosphortetroxyd, P_2O_4 , das Anhydrid der Unterphosphorsäure, welches farblose Nadeln bildet.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 , bildet sich neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, sowie beim Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$.

Verdampft man die so erhaltenen Lösungen unter der Luftpumpe, so scheidet sich die phosphorige Säure in farblosen, zerfließlichen, nach Knoblauch riechenden Kristallen aus, welche bei 70° schmelzen und bei weiterem Erhitzen in Phosphorsäure und PH_3 zerfallen (S. 131). Sie geht durch Sauerstoffaufnahme, analog der H_3PO_2 , leicht in Phosphorsäure über und wirkt daher sehr stark reduzierend. Von den 3 Wasserstoffatomen können nur 2 durch Metalle ersetzt werden, sie ist also eine zweibasische Säure der Formel $HPO(OH)_2$.

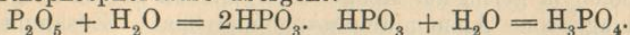
Phosphorigsaure Salze oder Phosphite, wirken ebenfalls stark reduzierend, oxydieren sich aber nicht an der Luft.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , entsteht, wenn Phosphor in einem überschüssigen, trockenen Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt wird. Es ist eine weiße, flockige Masse, an der Luft Feuchtigkeit anziehend und zu Metaphosphorsäure zerfließend. Wegen seiner Verwandtschaft zum Wasser dient es als energischstes Mittel zum Trocknen der Gase, sowie um vielen Substanzen Wasser zu entziehen.

Orthophosphorsäure, Phosphorsäure, H_3PO_4 oder $OP(OH)_3$. *Vorkommen.* Siehe Phosphor.

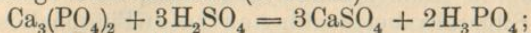
Darstellung. 1. Löst man Phosphorsäure-Anhydrid in kaltem Wasser, so bildet sich Metaphosphorsäure (HPO_3),

welche, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt, in Orthophosphorsäure übergeht:



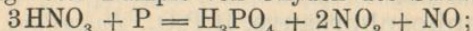
Gewöhnliche Darstellungsmethoden sind folgende:

2. Man behandelt Knochenasche mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (S. 428 b.):



die vom Calciumsulfat abgegossene Flüssigkeit wird zur Sirupdicke abgedampft, worauf sich beim Erkalten die Phosphorsäure in Kristallform abscheidet.

3. Man erhitzt Phosphor, am besten amorph, mit Salpetersäure; derselbe löst sich allmählich unter Entwicklung roter Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs:



kocht man die Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure, und eine farblose wässrige Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück; beim weiteren Abdampfen scheidet sich die Phosphorsäure in Kristallen ab.

Eigenschaften. Farblose, rhombische Kristalle, bei 38° schmelzend; an der Luft zu einem farblosen Sirup zerfließend, in Wasser sehr leicht löslich.

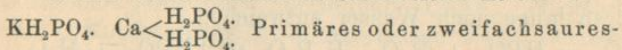
*Acidum phosphoricum ist eine wässrige, 25 proz. Lösung der Orthophosphorsäure, vom spez. Gew. 1,154.

Phosphorsaure Salze oder Phosphate. Orthophosphorsäure bildet 3 Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden.

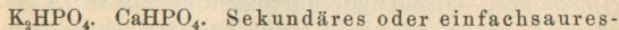
Man hat dieselben früher wegen ihres eigentümlichen Verhaltens gegen Lackmus als saure Salze MH_2PO_4 , neutrale Salze M_2HPO_4 und basische Salze M_3PO_4 , unterschieden. Nach der jetzigen Ansicht über Salze sind sowohl Verbindungen der Formel MH_2PO_4 wie M_2HPO_4 saure Salze (S. 55).

Man bezeichnet daher am besten diese Salze folgendermaßen, wobei die Kalium- und Calciumsalze als Beispiel dienen mögen:

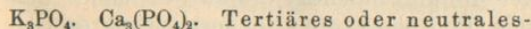
a. Ein Wasserstoffatom im Säuremolekül ist ersetzt:



b. Zwei Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzt:



c. alle drei Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzt:



} Kalium- resp. Calciumphosphat.

Erkennung. 1. Orthophosphorsäure und ihre Salze erzeugen in geringster Menge einen schönen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, Zusammensetzung annähernd $11\text{MoO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, wenn man ihre Lösungen mit Salpetersäure und einem Überschusse von Ammoniummolybdatlösung mischt. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

2. Silbernitrat erzeugt in neutralen Phosphatlösungen einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4 .

3. Mit Ammoniumsalzen und freiem Ammoniak versetzte Magnesiumsalzlösung (sog. Magnesiainmischung, siehe Erkennung der Magnesiumverbindungen) giebt mit Phosphatlösungen weisse, kristallinische Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. *Darstellung.* Bei andauerndem Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200 bis 300° , wodurch sich diese unter Wasserabgabe in Pyrophosphorsäure verwandelt: $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

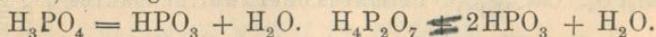
Eigenschaften. Weisse, kristallinische Masse, in Wasser leicht löslich und dann langsam beim Stehen, rasch beim Erhitzen, unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure übergehend. Alle 4 Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar, sie ist demnach vierbasisch.

Erkennung. Ammoniummolybdat und Ammoniummagnesiummischung geben erst Fällung, wenn in wässriger Lösung Umwandlung in H_3PO_4 stattgefunden hat.

Pyrophosphate oder Salze der Pyrophosphorsäure erhält man auch durch Glühen der secundären Phosphate. Z. B. $2\text{K}_2\text{HPO}_4 = \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Sie sind bei Kochen ihrer wässrigen Lösung beständig, beim Kochen mit verd. Säuren gehen sie in Orthophosphate über, mit Silbernitrat geben sie weisse Fällung von Silberpyrophosphat, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Das Natriumsalz löst Eisensalze leicht auf. (Entfernung von Eisenflecken und Tinte aus Leinwand.)

Metaphosphorsäure, HPO_3 . *Darstellung.* 1. Durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser.

2. Durch Erhitzen von Ortho- oder Pyrophosphorsäure, so lange noch Wasser entweicht:



Eigenschaften. Glasartige, durchsichtige Masse (Acidum phosphoricum glaciale), beim Erhitzen schmelzend und bei starker Rotglut flüchtig. (Man verwendet deshalb nicht freie Phosphorsäure, sondern primäres Cal-

ciumphosphat zur Phosphordarstellung.) Sie zerfließt an feuchter Luft, löst sich in Wasser und geht dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Sieden, in Orthophosphorsäure über.

Erkennung. Von der Ortho- und Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich durch ihre Eigenschaft, Eiweißlösungen zu koagulieren, weshalb eine frische Metaphosphorsäurelösung zum Nachweis von Eiweiß im Harn dient. Ammoniummagnesiummischung und Ammoniummolybdat geben erst Fällung, wenn in wässriger Lösung Umwandlung in Orthophosphorsäure stattgefunden hat.

Metaphosphate oder Salze der Metaphosphorsäure werden durch Glühen der primären Phosphate dargestellt, z. B. $\text{KH}_2\text{PO}_4 = \text{KPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; beim Kochen ihrer wässrigen Lösung gehen sie in Orthophosphate über; mit Silbernitrat geben sie weißse Fällung von Silbermetaphosphat, AgPO_3 .

Unterphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, nur in wässriger Lösung bekannt, entsteht, wenn man feuchten Phosphor länger der Luft aussetzt. Sie ist durch ihr schwer lösliches saures Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, ausgezeichnet, welches zur Trennung von der mit entstehenden phosphorigen Säure (S. 134) und Phosphorsäure dient.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Phosphortrisulfid, P_2S_3 , und **Phosphorpentasulfid**, P_2S_5 , sind gelbliche, kristallinische Körper, durch Wasser zersetzlich, durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtsmengen von Schwefel und amorphem Phosphor entstehend.

3. Arsen.

Atomgewicht 74,9 = As.

Vorkommen. Gediegen in kristallinischen Massen, Arsenik, Cobaltum, Scherbenkobalt oder Fliegenstein genannt. Verbunden mit Schwefel als Auripigment, As_2S_3 , und Realgar, As_2S_2 , sowie in den Rotgüldig- und Fahlerzen (S. 149), mit Metallen als Arsenkies FeS.As , Glanzkobalt CoS.As , Speiskobalt CoAs_2 , Nickelglanz NiS.As , Kupfernichel NiAs , Arseneisen FeAs , ferner als Arsenblüte As_2O_3 . In kleinen Mengen in vielen Erzen, Kohlen, Schiefen, im Schwefel, Phosphor etc., so daß aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig werden. Auch arsenhaltige Mineralquellen (Wiesbaden, Karlsbad, Rippoldsau) sind bekannt. Viele Metallegie-

(siehe FeAs₂ + FeS₂)

rungen, wie Spiegelmetall, Bleischrot, enthalten Arsen; auch Messing ist oft arsenhaltig.

*Feldspat + FeS₂ =
2 FeS + As₂*

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Arsenkies in irdenen Röhren, wobei derselbe in Schwefeleisen und Arsen zerfällt; Arsen verdampft und wird in Blechröhren geleitet, wo es sich in Kristalldrusen verdichtet.

2. Nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Metalle aus ihren Oxyden, indem man Arsen trioxyd (Arsenblüte) mit Kohle erhitzt: $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$.

Eigenschaften. In seinen physikalischen Eigenschaften dem Phosphor. Eigentümlicherweise sind die Verbindungen des Arsens mit Metallen den Metallsulfiden analog zusammengesetzt und isomorph und können sich in ihnen Schwefel und Arsen in atomistischen Verhältnissen gegenseitig ersetzen. Arsen tritt in zwei Formen auf:

1. Als schwarze, glasglänzende, leichtvergasbare Masse vom spez. Gew. 4,7 (sog. amorphes Arsen, wahrscheinlich aber reguläre Kristalle), beim Sublimieren von Arsen im Wasserstoffstrom, sowie durch Zersetzen von Arsenwasserstoff beim Erhitzen erhalten, geht auf 360° erhitzt in die rhomboedrische Form über.

2. Als grauweiße, metallglänzende, kristallinische, spröde, schwer vergasbare Masse, seltener in stahlgrauen Rhomboedern, vom spez. Gew. 5,7, beim Erhitzen amorphes Arsen auf 360°, sowie bei den gewöhnlichen Darstellungsmethoden entstehend.

Bei Luftabschluss erhitzt, verflüchtigt sich Arsen, ohne zu schmelzen, und bildet einen zitronengelben, knoblauchartig riechenden Dampf, dessen Molekulargewicht 299,6 beträgt. Da sein Atomgewicht = 74,9 ist, so folgt, daß das Molekül des Arsens, analog dem des Phosphors, aus 4 Atomen besteht. Arsen ist unlöslich in Salzsäure und verd. Schwefelsäure; von Salpetersäure wird es nach der Dauer der Einwirkung zu Arsen trioxyd, As_2O_3 , oder Arsensäure, H_3AsO_4 , oxydiert (S. 142), durch Königswasser wird es stets in Arsensäure übergeführt, durch konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Arsen trioxyd: $2As + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3H_2O + 3SO_2$. Mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod und den meisten Metallen

verbindet es sich direkt beim Erwärmen, feingepulvert entzündet es sich im Chlorgas und bildet Arsentrichlorid. Außer den Haloidverbindungen sind keine Arsen-salze bekannt.

An trockener Luft verändert sich Arsen nicht, bei Gegenwart von Wasser aber oxydiert es sich allmählich zu Arsentrioxyd, welches sich in Wasser löst. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit blafsblauer Flamme unter knoblauchartigem Geruche zu Arsentrioxyd.

Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff, AsH_3 .

Fester Arsenwasserstoff, As_2H_2 .

Flüssiger Arsenwasserstoff, As_2H_4 .

analog P_2H_4 , ist frei nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben, welche an Stelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie z. B. das Kakodyl, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. (Siehe Abt. 3.)

Gasförmiger Arsenwasserstoff, Arsin, AsH_3 .

Darstellung. 1. Rein durch Einwirkung verd. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf eine Legierung von Arsen und Zink: $\text{As}_2\text{Zn}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsH}_3 + 3\text{ZnCl}_2$.

2. Vermischt mit Wasserstoff erhält man AsH_3 , wenn naszierender Wasserstoff mit einer löslichen Verbindung des Arsens zusammentrifft.

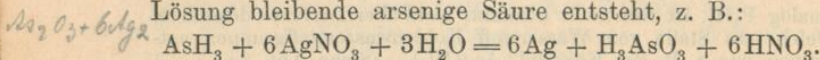
Man bringt die arsenhaltige Flüssigkeit in eine Gasentwicklungsflasche, in welcher sich Zink und verd. Schwefelsäure befindet, und trocknet das entweichende Gas, indem man es durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet (Apparat zur MARSHSchen Arsenprobe).

Eigenschaften. Farbloses, sehr giftiges Gas von knoblauchartigem Geruche, bei -40° flüssig werdend, welches keine basischen Eigenschaften mehr hat und angezündet mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser verbrennt: $2\text{AsH}_3 + 6\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Hält man eine kalte Porzellanschale in die Flamme, so wird die Flamme unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt, und dieses verbrennt nicht mehr zu Oxyd, sondern scheidet sich als amorphes Arsen in der Form metallisch glänzender Flecken aus.

Durch den elektrischen Funken oder durch schwache Glühhitze wird AsH_3 in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man daher das Gas durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passieren dieser Stelle amorphes Arsen als schwarzbrauner, metallisch glänzender Beschlag, sog. Arsenspiegel, ab.

Diese Arsenspiegel lösen sich leicht in Natriumhypochloritlösung; mit Salpetersäure betupft lösen sie sich zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisiert man diese Lösung mit Ammoniak und setzt Silbernitratlösung zu, so entsteht braunrotes Silberarsenat oder gelbes Silberarsenit. (Unterschied von den auf gleiche Weise aus SbH_3 sich bildenden Antimonflecken.)

AsH_3 besitzt reduzierende Eigenschaften und fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzlösungen, wobei in Lösung bleibende arsenige Säure entsteht, z. B.:



Läßt man daher AsH_3 über mit schwacher Silbernitrat- oder Mercurichloridlösung getränktes Papier streichen, so wird dieses durch Silber- oder Quecksilbermetallabscheidung dunkel gefärbt (Abschluss gegen Tageslicht und Abwesenheit anderer reduzierender Gase vorausgesetzt).

Fester Arsenwasserstoff, As_2H_2 entsteht, wenn naszierender Wasserstoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure einwirkt, als rotbraunes Pulver. (Daher ist die Abwesenheit von Salpetersäure bei der MARSH'schen Arsenprobe, S. 144, nötig.)

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Dieselben werden durch direkte Vereinigung der betr. Elemente erhalten und besitzen mit den betr. Phosphorverbindungen übereinstimmende Eigenschaften.

$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} =$ **Arsenrichlorid**, AsCl_3 , entsteht auch durch Erwärmen von Salzsäure mit As_2O_3 oder As_2O_5 (siehe diese).

Arsenpentajodid, AsJ_5 , ist die einzige bekannte Pentaverbindung.

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Arsentrioxyd, As_2O_3 .	{(Arsenige Säure, H_3AsO_3).
	{(Metarsenige Säure, HAsO_2).
Arsenpentoxyd, As_2O_5 .	{Orthoarsensäure, H_3AsO_4 .
	{Metarsensäure, HAsO_3 .
Arsentetroxyd, As_2O_4 .	{Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$.

Arsentrioxyd, Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 , Arsenicum album, *Acidum arsenicosum der Apotheken. Nach seiner Dampfdichte kommt diesem Körper die Formel As_4O_6 zu.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Arsenikblüte. *4203*

Darstellung. Durch Verbrennung arsenhaltiger Erze (beim Rösten der Erze als Nebenprodukt) oder von Arsen an der Luft. Das sich hierbei bildende Arsentrioxyd verdampft und wird durch gemauerte Gänge geleitet, in denen es sich als weißes, kristallinisches Pulver (Giftmehl, weißer Arsenik) verdichtet. Zur Reinigung wird das kristallinische Arsentrioxyd nochmals sublimiert und dann als durchsichtige, glasartige Masse (Arsenikglas, amorphes Arsentrioxyd) erhalten.

Beim Aufbewahren wird amorphes Arsentrioxyd allmählich undurchsichtig, weiß, porzellanartig, indem es wieder kristallinische Struktur annimmt.

Eigenschaften. Amorph hat es das spez. Gew. 3,74, kristallisiert das spez. Gew. 3,69. In heißer Chlorwasserstoffsäure löst sich Arsentrioxyd als solches auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden, regulären Oktaedern aus; in gleicher Form wird es beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe erhalten, während es sich beim langsamen Abkühlen in rhombischen Prismen abscheidet; Arsentrioxyd ist also dimorph.

Kocht man die Lösung von As_2O_3 in heißer konz. Salzsäure, so entsteht AsCl_3 , welches sich verflüchtigt; durch dieses Verhalten des Oxydes giebt sich schon der metallische Charakter des Arsens zu erkennen. Bei 220° verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, als farbloser Dampf. In Wasser ist es schwer löslich, amorphes etwas leichter als kristallisiertes, die Lösung reagiert schwach sauer und kann betrachtet werden als gelöste

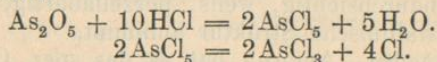
Arsenige Säure, H_3AsO_3 . ($\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$). Diese ist im freien Zustande nicht bekannt; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich wieder As_2O_3 aus.

Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich, weshalb frisch bereitetes Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen gegeben wird (Antidotum

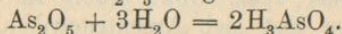
Arsenici der Apotheken), indem dasselbe unlösliches Ferriarsenit, $\text{Fe}(\text{AsO}_3)$, bildet und zugleich die Säuren des Magensaftes, welche das Eisenarsenit teilweise lösen würden, neutralisiert. Die löslichen Arsenite geben mit Silbernitrat eine Fällung von gelbem Silberarsenit, Ag_3AsO_3 , mit Cuprisalzen eine grüne Fällung von Cupriarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, beide löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Metarsenige Säure, HAsO_2 (verhält sich zur arsenigen Säure wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure $\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), ist frei nicht bekannt, wohl aber Salze derselben.

Arsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid, As_2O_5 , erhält man durch schwaches Glühen der Arsensäure als eine weißfe poröse Masse; beim Kochen von As_2O_5 mit konz. Salzsäure bildet sich flüchtiges Arsenrichlorid und freies Chlor, indem das entstandene Arsenpentachlorid sofort zerfällt:



In Wasser löst sich As_2O_5 langsam zu Orthoarsensäure:



Bei starkem Erhitzen schmilzt As_2O_5 unter Sauerstoffabgabe zu einer zähen gelben Flüssigkeit, die aus

Arsentetroxyd, As_2O_4 , besteht und beim Erkalten eine amorphe, glasartige Masse bildet, die bei noch stärkerem Erhitzen in $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$ zerfällt.

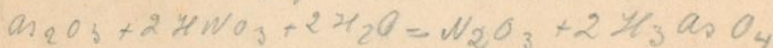
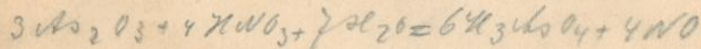
Orthoarsensäure, H_3AsO_4 , Arsensäure, Acidum arsenicum der Apotheken, stellt man dar durch Erwärmen von Arsen oder Arsenitoxyd mit Königswasser oder mit Salpetersäure (S. 122), wobei Stickstofftrioxyd entweicht und sich eine Lösung von Arsensäure bildet, aus welcher sich beim Verdunsten farblose, rhombische Kristalle der Zusammensetzung $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ abscheiden.

Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, erhält man durch Erhitzen der Arsensäure auf 180° : $2\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man noch weiter bis 200° , so entsteht

Metarsensäure, HAsO_3 . Beim Lösen in Wasser geben beide Säuren wieder Orthoarsensäure. Die Salze beider Säuren entstehen aus den betr. Arsenaten analog den betr. Phosphaten (S. 136).

Arsenate oder Salze der Orthoarsensäure sind den Salzen der Orthophosphorsäure ganz ähnlich und haben die gleiche Kristallform wie diese. Silbernitrat



fällt aus den löslichen Salzen rotbraunes Silberarsenat, Ag_3AsO_4 , löslich in Ammoniak und Salpetersäure; mit Ammoniummolybdat, sowie ammoniakalischer Magnesiumsalzlösung, entstehen analog zusammengesetzte Fällungen wie bei den Phosphaten.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Man kennt nachstehende drei Verbindungen, welche wie die Sulfide des Phosphors auch durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtsmengen Arsen und Schwefel erhalten werden.

Arsendisulfid, As_2S_2 , findet sich als das Mineral Realgar in schönen rubinroten Kristallen.

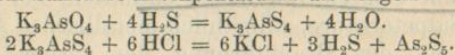
Arsentrisulfid, Arsensulfür, As_2S_3 , findet sich als Auripigment oder Rauschgold in glänzend blätterig kristallinischen Massen von gelber Farbe; als gelbes Pulver erhält man es beim Einleiten von H_2S in eine mit Salzsäure versetzte Lösung der arsenigen Säure, der Arsenite oder der Arsensäure (siehe unten).



Durch diese nach der allgemeinen Bildungsweise der Metallsulfide mögliche Darstellungsmethode giebt sich der metallische Charakter des Arsens zu erkennen.

Es ist in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

Arsenpentasulfid, Arsensulfid, As_2S_5 , kommt in der Natur nicht vor. Man erhält es durch Einleiten von H_2S in Kaliumarsenatlösung, wobei Kaliumsulfarsenat, K_3AsS_4 (siehe unten), entsteht, woraus Salzsäure Arsenpentasulfid als hellgelbes Pulver fällt:



Leitet man H_2S in eine freie Arsensäure haltende Lösung, so fällt zunächst Schwefel aus und nach längerem Einleiten Arsentrisulfid, indem H_2S zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert: $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$.

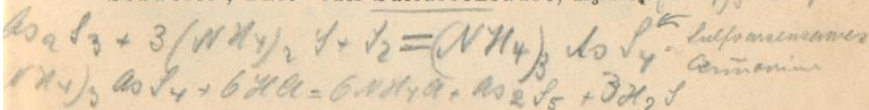


Leitet man H_2S in eine erwärmte, salzsaure Lösung von Arsensäure in raschem Strome, so fällt hingegen As_2S_5 aus.

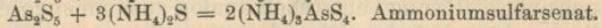
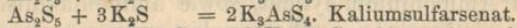
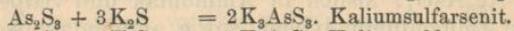
Sulfosäuren und Sulfosalze des Arsens. Ebenso wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existieren auch den sauerstoffhaltigen Arsenalsen entsprechende schwefelhaltige Arsenalsen, welche sich von folgenden unbekanntenen Säuren ableiten:

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsenige Säure, H_3AsS_3 .

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsensäure, H_3AsS_4 .



Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entsprechenden Sulfide in Kalium- oder Ammoniumsulfidlösung, Abdampfen etc. Z. B.



Ähnliche Sulfosalze bilden Antimon, Zinn, Gold, Platin. (S. 148.)

e. Erkennung der Arsenverbindungen.

1. Charakteristisch ist der knoblauchartige Geruch des Arsens beim Verbrennen, den auch alle seine Verbindungen beim Glühen mit Soda und Kohle geben.

2. Aus seinen Lösungen wird Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid gefällt, welches sich durch seine Unlöslichkeit in heißer Salzsäure und seine Löslichkeit in Ammoniak von allen anderen gelben Sulfiden (Sb_2S_3 , SnS_2 , CdS) unterscheidet.

3. Die getrockneten Arsensulfide, sowie alle anderen Arsenverbindungen geben, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Natriumkarbonat und Kaliumcyanid erhitzt, Arsenmetall, welches sich in dem oberen kälteren Teile der Röhre als Arsenspiegel (S. 140) absetzt.

4. Selbst Spuren von Arsen und Arsenverbindungen (ausgenommen die Sulfide) lassen sich durch den aus Arsenwasserstoff erhaltbaren Arsenspiegel nachweisen (MARSHsche Arsenprobe).

5. Stannochlorid, in konz. Salzsäure gelöst, scheidet aus der salzsauren Lösung vieler Verbindungen, wenn sie auch nur Spuren von Arsen enthalten, bei Abwesenheit von Salpetersäure, allmählich metallisches Arsen ab, kenntlich an der Braunfärbung der vorher farblosen Lösung. (BETTENDORFsche Arsenprobe des Arzneibuches.)

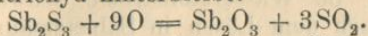
4. Antimon oder Stibium.

Atomgewicht 119,6 = Sb.

Vorkommen. Selten gediegen, meist als Antimonglanz oder Grauspiefsglanz, Sb_2S_3 , ferner in Nickel-, Kupfer-, Blei- und Silbererzen ebenfalls mit Schwefel verbunden (siehe Sulfosalze des Antimons), als Weißspiefsglanzerz und Senarmontit, Sb_2O_3 , als Rotspiefsglanz, $\text{Sb}_2\text{O}_2\text{S}$.

Darstellung. Aus den Schwefelverbindungen durch

Erhitzen derselben mit Eisen, z. B.: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 3\text{FeS} + 2\text{Sb}$, oder durch Rösten derselben bei Luftzutritt, wobei der Schwefel als Schwefeldioxyd entweicht und Antimontrioxyd hinterbleibt:



Das Antimontrioxyd wird durch Glühen mit Kohle zu Metall reduziert: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Sb} + 3\text{CO}$.

Eigenschaften. Bläulichweißes, glänzendes, sehr sprödes Metall vom spez. Gew. 6,7, welches wie Arsen in Rhomboedern kristallisiert. Es schmilzt bei 430° , destilliert bei Weisgluthitze, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt beim Erhitzen mit bläulicher Flamme unter Bildung eines weißlichen, geruchlosen Rauches zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . Wie Phosphor und Arsen verbindet es sich direkt beim Erwärmen mit den Halogenen, gepulvert entzündet es sich im Chlorgase. In Salzsäure und verd. Schwefelsäure ist es nahezu unlöslich, in heißer konz. Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Antimonsulfat: $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; Salpetersäure oxydiert es je nach ihrer Konzentration zu Antimontrioxyd oder Metantimonsäure, ohne es zu lösen, Königswasser löst es je nach der Dauer der Einwirkung zu Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid.

Das durch Erhitzen des Antimonwasserstoffs (siehe unten) abgeschiedene Antimonmetall dürfte analog dem so erhaltenen Arsenmetall amorph sein oder aus regulären Kristallen bestehen. Das Molekül des Antimondampfes besteht im Gegensatze zu dem des Arsen- und Phosphordampfes nur aus 2 Atomen.

Von den Legierungen ist besonders das Letternmetall (1 Tl. Antimon und 4 Tle. Blei), sowie das Britanniametall (1 Tl. Antimon und 6 Tle. Zinn) wichtig.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , die einzige Verbindung mit Wasserstoff, wird wie die analoge Arsenverbindung erhalten. Derselbe ist ein farbloses Gas, welches keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, entzündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und Antimontrioxyd verbrennt, und aus welchem, analog wie aus AsH_3 metallisches Arsen, das Antimonmetall in

Flecken oder als Spiegel erhalten werden kann. Antimonflecken sind im Gegensatz zu den Arsenflecken wenig glänzend, fast schwarz, unlöslich in Natriumhypochloritlösung, im Wasserstoffstrome schwerer flüchtig, und geben nach dem Lösen in Salpetersäure, Versetzen mit Silbernitratlösung und Neutralisieren mit Ammoniak schwarze Flecke von Antimonsilber, SbAg_3 . Beim Einleiten von SbH_3 in Silbernitratlösung fällt alles Antimon als SbAg_3 aus.

b. Verbindungen mit den Halogenen werden wie die entsprechenden Phosphorverbindungen dargestellt.

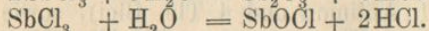
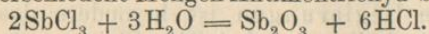
Antimonchlorür, Antimontrichlorid, SbCl_3 , wird durch Lösen von Antimonoxyd oder Antimonsulfid in Salzsäure erhalten: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich zuerst H_2S , dann der Überschuss an Salzsäure, und zuletzt destilliert das Antimontrichlorid als farblose, rauchende, kristallinische, weiche Masse (deshalb früher Antimonbutter genannt), welche bei 73° schmilzt und bei 223° siedet; an der Luft zieht sie Wasser an und zerfließt.

In Salzsäure ist Antimonchlorür löslich, und eine solche Lösung war als *Liquor Stibii chlorati* officinell.

Behandelt man diese Lösung oder das feste Antimonchlorür mit viel Wasser, so wird es zersetzt, indem ein voluminöser weißer Niederschlag von

Antimonoxychlorid, SbOCl , früher *Algarotpulver* genannt, entsteht. Dasselbe enthält je nach der Darstellung verschiedene Mengen Antimontrioxyd beigemischt:



Antimonchlorid, Antimonpentachlorid, SbCl_5 , ist eine gelbliche, rauchende, bei -6° kristallisierende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Salzsäure und Pyroantimonsäure, $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, zerlegt wird (S. 147).

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

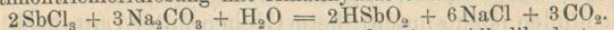
Antimontrioxyd,	Sb_2O_3 .	{ Antimonige Säure,	H_3SbO_3 .
		{ Metantimonige Säure,	HSbO_2 .
Antimonpentoxyd,	Sb_2O_5 .	{ Orthoantimonsäure,	H_5SbO_4 .
		{ Metantimonsäure,	HSbO_3 .
Antimontetroxyd,	Sb_2O_4 .	{ Pyroantimonsäure,	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$.
		—	—

SbO - Antimonoxyl-gruppe

Antimontrioxyd, Antimonigsäureanhydrid, Sb_2O_3 , findet sich als Weißspießglanzerz oder Antimonblüte in rhombischen Prismen, als Senarmontit in regulären Oktaedern (Isomorphie mit beiden Formen des Arsentríoxyds). Es bildet sich beim Verbrennen des Antimons oder beim Behandeln desselben mit verd. Salpetersäure, ferner beim vorsichtigen Erhitzen der antimonigen- und metantimonigen Säure als weißes, kristallinisches Pulver, bei Luftabschluss schmelzbar und sublimierbar (siehe Antimontetroxyd), gegen Säuren und Alkalien sich wie metantimonige Säure verhaltend.

Antimonige Säure, H_3SbO_3 , wird als weißer Niederschlag durch verd. Schwefelsäure aus Brechweinstein (unten) abgeschieden. *L. 7. 2. 2. 110/06 + H₂O*

Metantimonige Säure, HSbO_3 , entsteht aus H_3SbO_3 durch Wasseraustritt, sowie als weißer Niederschlag beim Versetzen von Antimontrichloridlösung mit Alkalihydrat oder Alkalikarbonat:



Beide Säuren lösen sich in überschüssigen Alkalihydraten zu metantimonigsäuren Salzen, z. B. NaSbO_3 , auf; die Lösungen zerfallen aber beim Abdampfen unter Abscheidung von Sb_2O_3 . Gegen Säuren verhalten sie sich andererseits wie Basen; sie lösen sich in Salzsäure zu Antimontrichlorid, in Schwefelsäure zu Antimonulfat, $\text{Sb}_3(\text{SO}_4)_3$, in Salpetersäure sind sie unlöslich.

Die in der metantimonigen Säure, $\text{SbO}(\text{OH})$, enthaltene einwertige Gruppe SbO , Antimonyl genannt, kann gleichfalls den Wasserstoff von Säuren unter Salzbildung ersetzen, z. B. im Brechweinstein, $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6$. (Siehe Abt. 3.)

Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 , erhält man beim vorsichtigen Erhitzen der Antimonsäuren als unschmelzbares, amorphes, gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Salzsäure und in Ätzalkalien.

Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 , bildet sich beim Erwärmen von Ammonium mit konz. Salpetersäure und ist ein weißes, in Wasser, Ammoniak, Salpetersäure unlösliches Pulver, löslich in Salzsäure zu SbCl_5 , in Ätzalkalien zu antimonsäuren Salzen.

Pyroantimonsäure, $\text{H}_7\text{Sb}_2\text{O}_7$, entsteht aus H_3SbO_4 bei 100° sowie beim Vermischen von Antimonpentachlorid mit Wasser als weißes Pulver, löslich in viel reinem Wasser, in Ätzalkalien, Ammoniak, Salzsäure. $2\text{SbCl}_5 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{Sb}_2\text{O}_7 + 10\text{HCl}$.

Von den bekannten Salzen dieser Säuren ist das sekundäre Natriumpyroantimonat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, wichtig, da es das einzige in Wasser unlösliche Salz des Natriums darstellt.

Metantimonsäure, HSbO_3 , entsteht aus Ortho- oder Pyroantimonsäure beim Erhitzen auf 200° als weißes Pulver.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4 , auch antimonsaures Antimonoxyd genannt, entsteht, wenn irgend ein Oxyd des Antimons an der Luft geglüht wird, und ist ein weißes, in der Hitze gelb

werdendes, weder schmelzbares, noch flüchtiges, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Ätzalkalien und Salzsäure.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , kommt in Menge in grauen, strahlig kristallinischen Massen als Antimonglanz oder Grauspiefsglanz vor und bildet, von der Gangart durch gelindes Ausschmelzen (sog. Aus-saigern) gereinigt, das *Stibium sulfuratum nigrum seu Antimonium crudum. Es ist ferner ein Bestandteil vieler Mineralien, so der Fahlerze, Rotguldigerze, Bournonite etc. (siehe unten), ist leicht schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig.

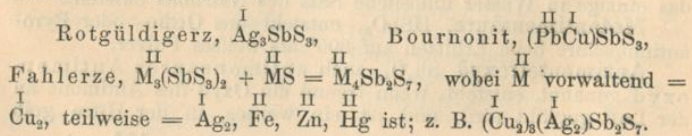
Amorph erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Antimontrichloridlösung: $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$ als orangerotes Pulver, löslich in Alkalisulfiden (siehe unten); beim Glühen unter Luftabschluss wird dieses ebenfalls grau und kristallinisch.

Antimonoxysulfid, Sb_2O_3S , findet sich als Rotspiefsglanzerz und entsteht auch beim Rösten von Grauspiefsglanz bei ungenügendem Luftzutritt als eine braunrote, glasartige Masse (Spiefsglanzglas). Ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimontrioxyd war als *Kermes minerale officinell*.

Antimonpentasulfid, Goldschwefel, Sb_2S_5 (*Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii), wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Antimonpentachlorids erhalten: $2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$, oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat, Na_3SbS_4 , (siehe dieses) mit Säuren. Es ist ein orangerotes Pulver, löslich in Alkalisulfiden (siehe unten), beim Erhitzen in $Sb_2S_3 + S_2$ zerfallend.

Sulfosäuren und Sulfosalze des Antimons. Wie die Sulfide des Arsens bilden die Sulfide des Antimons mit Metallsulfiden Verbindungen, welche sich ableiten von der

Thio- oder Sulfantimonigen Säure, H_3SbS_3 , und der Thio- oder Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 , beide frei nicht bekannt. Salze dieser Säuren erhält man wie die entsprechenden des Arsens. Nachstehende Mineralien sind ebenfalls als Antimon-sulfosalze zu betrachten:



e. Erkennung der Antimonverbindungen.

1. Durch den beim Verbrennen des Antimonwasserstoffgases entstehenden Antimonspiegel (S. 146).

2. Die löslichen Salze geben mit Wasser weisse Niederschläge von basischen Antimonsalzen, welche in Weinsäure (Unterschied von den Wismutsalzen) löslich sind. e4x606

3. Aus den Lösungen der Antimonverbindungen wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff orangefarbenes Antimontrisulfid gefällt, welches sich in Ammoniumsulfid löst und aus dieser Lösung durch Säuren als orangefarbenes Antimonpentasulfid ausgeschieden wird.

4. Bringt man die zu prüfende gelöste Substanz auf Platinblech mit einem Zinkstückchen und etwas Salzsäure zusammen, so entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck von Antimonmetall, welcher so fest haftet, dass er sich durch Wasser nicht abspülen lässt.

Bor.

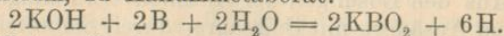
Atomgewicht 10,9 = B.

Bor zeigt frei in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Kohlenstoff, in vielen seiner Verbindungen hingegen große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Siliciums; der Konstitution seiner Verbindungen nach gehört es zu der Stickstoffgruppe, andererseits schließt es sich, nach seiner Stellung im periodischen Systeme und dem Verhalten einiger seiner Verbindungen, dem Aluminium an. Es tritt ausschließlich dreiwertig auf.

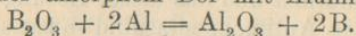
Vorkommen. Nur als Borsäure, H_3BO_3 (siehe diese), und in Form tetraboraurer Salze, wie Tinkal oder Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ in Ostindien, Boracit, $4MgB_4O_7 + 2MgO + MgCl_2$, und Borocalcit, $CaB_4O_7 + 6H_2O$ in Stafsfurt, ferner in geringer Menge in vielen Pflanzen.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Amorphes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd mit Natriummetall bei Luftabschluss, wobei sich Natriumtetraborat und freies Bor bildet: $6Na + 7B_2O_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2B$, oder durch Glühen von Bortrioxyd mit Magnesiumpulver: $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$. Durch Auskochen mit Wasser wird das Natriumborat, durch Kochen mit Salzsäure das Magnesiumoxyd entfernt, und Bor hinterbleibt als braunes, amorphes Pulver vom spez. Gew. 2,45. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanze

zu Bortrioxyd, verbindet sich bei höherer Temperatur mit Chlor, Brom, Schwefel, Stickstoff, ferner mit Platin und Silber zu sog. Boriden; es wirkt stärker reduzierend als Kohlenstoff; durch kochende Salpeter- oder Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydiert, beim Kochen mit Ätzalkalilösungen löst es sich, ähnlich dem Aluminium und Silicium, zu Kaliummetaborat:



2. Kristallisiertes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd oder amorphem Bor mit Aluminium:



Das ausgeschiedene Bor löst sich in überschüssigem Aluminium und kristallisiert daraus beim Erkalten; löst man dann das Aluminium in Salzsäure, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen, quadratischen Kristallen von 2,63 spez. Gew., welche ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach dem Diamant gleichen, sich nicht beim Glühen oxydieren und von Säuren und Ätzalkalilösungen nicht angegriffen werden. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, gehen beide Modifikationen in Kaliummetaborat, KBO_2 , über.

Verbindungen des Bors.

Gasförmiger Borwasserstoff, BH_3 , entsteht beim Zersetzen einer Schmelze von Bor und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, ist farblos, übelriechend, entzündet mit grüner Flamme zu B_2O_3 verbrennend; aus Silbersalzen fällt er schwarzes Silberborid, Ag_3B , beim Erhitzen zerfällt er in seine Bestandtheile.

Fester Borwasserstoff hat vielleicht die Formel B_4H_2 .

Bortrichlorid, BCl_3 , sowie **Bortrifluorid**, BF_3 , erhält man wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, denen sie in ihren Eigenschaften ganz gleich kommen.

Borstickstoff, BN , entsteht durch Erhitzen amorphen Bors in Stickstoff als weißes, amorphes, unlösliches und unschmelzbares Pulver. Leitet man über dasselbe bei 200° Wasserdampf, so bildet sich Borsäure und Ammoniak: $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3$.

Borkarbid, B_3C , durch Erhitzen von Bor mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen entstehend, bildet schwarze, äußerst beständige Kristalle (S. 169), an Härte nur vom Diamant übertroffen.

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3 , erhält man durch Glühen der Borsäuren als farblose, schmelzbare, glasartige Masse, die selbst in hoher Gluthitze nur wenig flüchtig ist und sich im Wasser wieder zu Borsäure löst.

Orthoborsäure, H_3BO_3 (*Acidum boricum seu boracicum). *Vorkommen.* Gebunden in einigen Salzen

(siehe Bor) und in verschiedenen Pflanzen; frei als das Mineral Sassolin, in geringer Menge in manchen Mineralwässern (Wiesbaden, Aachen) und in den Wasserdämpfen, welche in einigen vulkanischen Gegenden, wie in den Maremmen von Toskana, in Kalifornien und auf der liparischen Insel Volcano, aus der Erde strömen.

Darstellung. In Toskana leitet man die Dämpfe (dort Fumaroli oder Suffioni genannt) in gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins, in denen sie sich dann kondensieren. Diese wässrigen Lösungen werden in flachen Pfannen, welche durch die heißen Dämpfe erhitzt werden, so lange eingedampft, bis die Borsäure auskristallisiert, welche durch Umkristallisieren gereinigt wird.

In Stafsfurt zersetzt man Boracit oder Borocalcit mit Salzsäure: $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_3\text{BO}_3$.

Chemisch reine Borsäure erhält man durch Versetzen einer heißen gesättigten Boraxlösung mit Chlorwasserstoffsäure: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$; die aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Borsäure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Schuppen, welche sich fettig anfühlen, in 3 Thn. kochendem und 25 Thn. kaltem Wasser, sowie in Alkohol löslich sind.

Die entzündete alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Ihre Lösung färbt blaues Lackmuspapier schwachrot, Kurkumapapier nach dem Austrocknen rotbraun. (Alkalien bräunen sofort Kurkumapapier, und Säuren führen diese Bräunung wieder in gelb über; Borsäure erzeugt erst nach dem Eintrocknen Bräunung, welche durch Säuren nicht verändert und beim Befeuchten mit Alkalien blauschwarz wird). Borsäure ist eine sehr schwache Säure, aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie beim Schmelzen die meisten Säuren aus deren Salzen.

Auf 100° erhitzt, verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in **Metaborsäure**, HBO_2 über: $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beim weiteren Erhitzen auf 140° entsteht

Pyro- oder Tetraborsäure, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. ($4\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$.) ($4\text{HBO}_2 = \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.)

Borsaure Salze oder Borate. Von der Orthoborsäure sind nur organische Salze bekannt; die Salze der Metaborsäure sind sehr unbeständig; die gewöhnlichen borsauren Salze, wie Borax etc., leiten sich alle von der Tetraborsäure ab.

Erkennung der Borsäure und der Borate. Die Borate geben die bei Borsäure erwähnten Reaktionen erst dann, wenn man sie mit Salzsäure vor Anstellung der Kurkuma-reaktion, mit Schwefelsäure vor Anstellung der Flammenreaktion versetzt.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff. Silicium.

Zinn. Zirkonium. Titan. Thorium. Germanium. Blei.

Germanium, Zinn und Blei stehen zum Kohlenstoff und Silicium in derselben Beziehung wie das Arsen, Antimon und Wismut zum Stickstoff und Phosphor:

	+ 17		+ 44		+ 45		+ 90
N = 14.		P = 31.		As = 75.		Sb = 120.	Bi = 210.
	+ 16		+ 44		+ 46		+ 88
C = 12.		Si = 28.		Ge = 72.		Sn = 118.	Pb = 206.

Mit zunehmendem Atomgewicht zeigt sich der Übergang vom metalloiden zum metallischen Charakter.

Germanium und Zinn zeigen noch ausgeprägteren metallischen Charakter als Arsen und Antimon, indem sie sich nicht mehr mit Wasserstoff verbinden; hingegen vereinigen sie sich gleichfalls mit den Halogenen zu flüchtigen Tetraverbindungen; wie Kohlenstoff und Silicium sind sie vierwertig und bilden diesen ganz analog konstituierte Verbindungen, außerdem jedoch noch nebst dem Blei Monoxyde völlig basischen Charakters.

Blei tritt meistens zweiwertig auf, nur in einigen Verbindungen vierwertig.

Germanium, Blei, Zinn und die sich letzterem anschließenden Elemente werden bei den Metallen betrachtet.

1. Kohlenstoff oder Carboneum.

Atomgewicht 12 = C.

Vorkommen. Frei als ¹⁾Diamant, ²⁾Graphit und ³⁾amorphe Kohle, gebunden als Hauptbestandteil aller Tier- und Pflanzenstoffe und in den durch langsame Zersetzung derselben entstandenen Produkten, so im Torf, in der Braun- und Steinkohle und im Anthracit; in Verbindung

mit Wasserstoff als Erdöl (Petroleum) und Asphalt; als Kohlendioxyd, CO_2 , in der Luft, in der Form von kohlsauren Salzen, z. B. als Marmor, Kalkstein, Kreide, Dolomit, ganze Gebirgsformationen bildend.

Eigenschaften. Kohlenstoff ist ein fester, nicht schmelzbarer, erst bei etwa 3500° im elektrischen Flammenbogen flüchtiger Körper, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bei höherer Temperatur unter Licht- und Wärmentwicklung zu Kohlendioxyd verbrennend, wobei etwa beigemengte anorganische Substanzen als sog. Asche zurückbleiben; in der Glühhitze entzieht amorphe Kohle den meisten Körpern den Sauerstoff und ist daher eines der kräftigsten Reduktionsmittel.

Kohlenstoff vereinigt sich direkt leicht nur mit Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel; mit Bor, Silicium und den meisten Metallen hingegen erst bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens (S. 168); die letzteren Verbindungen heißen Karbide, Karburete oder Karbüre und sind durch ihre Beständigkeit selbst bei den höchsten, bis jetzt erreichten Temperaturen ausgezeichnet (Allgemeines über die Verbindungen des Kohlenstoffs S. 3). Die drei allotropen Modifikationen Diamant, Graphit und amorphe Kohle zeigen in ihren Eigenschaften so große Verschiedenheiten, wie kein anderes Element, und stimmen nur darin überein, daß sie alle bei der Verbrennung Kohlendioxyd liefern.

1. Diamant findet sich in Indien, Brasilien und Südafrika im angeschwemmten Boden, seltener im Glimmerschiefer, in regulären Kristallen (Rhombendodekaedern, selten Oktaedern), vom spez. Gew. 3,5. Er ist durchsichtig, meist farblos, bisweilen durch Beimengungen rot, grün, blau, schwarz gefärbt, leicht pulverisierbar, Nichtleiter der Elektrizität, besitzt großen Glanz und von allen Körpern das stärkste Lichtbrechungsvermögen, sowie die größte Härte, so daß er nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden kann. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxyd; bei Sauerstoffabschluss sehr stark erhitzt, verwandelt er sich in eine graphitähnliche Masse; selbst die stärksten Oxydationsmittel greifen ihn nicht an. In mikroskopischen Kristallen wurde Diamant durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem

Eisen und Abkühlen des Gemenges unter hohem Druck erhalten.

2. Graphit, Plumbago, Schreibblei findet sich in Sibirien, Ceylon, Böhmen etc. meist als amorphe, grauschwarze, glänzende Masse, welche auf Papier abfärbt und zur Bleistiftfabrikation dient, seltener kristallisiert in grauen, hexagonalen Blättchen. Er hat das spez. Gew. 2,25, leitet die Wärme und Elektrizität gut, ist im Sauerstoffstrom noch schwieriger verbrennbar als Diamant, wird aber durch starke Oxydationsmittel zu Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$, oder Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$, oxydiert.

Er wird künstlich erhalten durch Schmelzen amorpher Kohle mit Eisen, wobei sich der Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten des Eisens in schwarzen Blättchen abscheidet.

3. Amorphe Kohle wird durch Erhitzen vieler organischer Substanzen (S. 3) bei Luftabschluss erhalten, wobei flüchtige Kohlenstoffverbindungen entweichen und ein Teil des Kohlenstoffs gemengt mit den anorganischen Bestandteilen zurückbleibt.

a. *Kien- oder Lampenrufs*, durch Verbrennen sehr kohlenstoffreicher Substanzen, wie Terpentinöl, Harze etc., bei beschränktem Luftzutritt erhalten, ist der reinste amorphe Kohlenstoff und dient zur Bereitung der Tusche und Druckerschwärze.

b. *Holzkohle* (gepulvert *Carbo Ligni pulveratus) durch Verkohlen von Holz in Meilern oder geschlossenen Gefäßen (Rückstand der trockenen Destillation des Holzes) erhalten, zeigt noch die Struktur des Holzes. Sie ist sehr porös, weshalb sie Wärme und Elektrizität schlecht leitet, Gase und Farbstoffe absorbiert. 1 Raumteil frisch geblühte Holzkohle absorbiert z. B. 90 Raumteile Ammoniakgas und 9 Raumteile Sauerstoff. Man benutzt sie wegen dieser Eigenschaften zum Filtrieren von Wasser, als Desinfiziermittel (besonders zur Absorption übelriechender Fäulnisgase), zum Entfusen des Alkohols. An der Luft entzündet sich frisch ausgeglühte Holzkohle mitunter von selbst, da bei der Absorption und Verdichtung des Sauerstoffs Wärme frei wird.

c. *Tierkohle* (Carbo animalis), auch Beinschwarz und gebranntes Elfenbein genannt, wird durch Verkohlung tierischer Stoffe (Blutkohle, Knochenkohle = Spodium) erhalten, absorbiert Gase, Farbstoffe und Salze in noch größerer Mase als die Holzkohle, da der Kohlenstoff mit sehr viel Mineralbestandteilen innig gemischt und also sehr fein verteilt ist. Sie dient daher zum Entfärben dunkler Flüssigkeiten.

d. *Gaskohle*, Retortengraphit, setzt sich bei der Leuchtgasfabrikation an den Wänden der Retorten ab, ist sehr hart, besitzt

metallischen Glanz und leitet die Elektrizität gut, weshalb sie zu galvanischen Batterien benutzt wird.

e. *Koks*. Die bei der Leuchtgasfabrikation hinterbleibenden ausgeglühten Steinkohlen bilden eine zusammengesinterte Masse, welche Wärme und Elektrizität gut leitet.

f. *Die fossilen Kohlen* sind aus vorweltlichen Pflanzen im Laufe langer Zeiträume durch eine Art Vermoderung entstanden, indem wie bei der Verkohlung Wasserstoff und Sauerstoff zum größten Teil als Wasser austraten und je nach Länge des Prozesses sich der Kohlenstoffgehalt erhöhte, wobei zuletzt alle organische Struktur verschwand (Anthracit).

	enthält ca.	53	Proz. Kohlenstoff
Holz	„	60	„
Torf	„	70	„
Braunkohle	„	75—90	„
Steinkohle	„	95—98	„

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich direkt (unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens) nur zu Acetylen, C_2H_2 . Die Zahl der bekannten Kohlenwasserstoffe ist aber dennoch, aus später zu erörternden Gründen, eine außerordentlich große. Alle Verbindungen des Kohlenstoffs können von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet werden, indem deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen vertreten wird. Aus diesen Gründen wird die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in einer besonderen Abteilung abgehandelt, und man hat für sie die früher in anderem Sinne gebrauchte Bezeichnung „Organische Chemie“ beibehalten.

b. Verbindungen mit den Halogenen

entstehen durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe und werden bei diesen betrachtet.

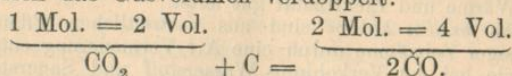
c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Kohlenoxyd, CO .	—
Kohlendixyd, CO_2 .	Kohlensäure, H_2CO_3 .

Kohlenoxd, CO . *Bildung und Darstellung.* 1. Bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle unter ungenügendem Luftzutritt, also z. B. in Öfen bei mangelhafter Luftzufuhr (verschlossenen Ofenklappen), beim Heizen mit Kohlenpfannen, ferner in den sog. Generatorgasen, welche zu technischen Heizzwecken in besonderen Öfen (Generatoren) durch ungenügende Verbrennung von hohen Kohlenschichten mit Luft erzeugt werden und fast ausschließlich aus Kohlenoxyd und Stickstoff

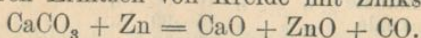
bestehen, Das sog. Dowsongas ist ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas (unten 3.).

2. Wenn Kohlendioxyd über glühende Kohlen streicht, wobei sich das Gasvolumen verdoppelt:



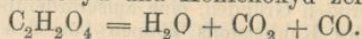
3. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}$. Dieses Gemenge dient unter dem Namen Wassergas zu technischen Heizzwecken.

4. Durch Erhitzen von Kreide mit Zinkstaub:



5. Durch Glühen von überschüssiger Kohle mit verschiedenen Metalloxyden. Z. B. $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$.

6. Gewöhnlich stellt man es dar durch Erhitzen von Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) mit Schwefelsäure, wobei erstere in Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt:



Das entwickelte Gasgemisch leitet man durch eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd, welche alles CO_2 absorbiert, während CO unverändert hindurchgeht.

7. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure oder auf Kaliumferrocyanid. (Siehe diese).

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, bei -141° und gleichzeitigem Drucke von 35 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. In Wasser ist es fast unlöslich, von einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung des Kupferchlorürs wird es rasch absorbiert. Angezündet verbrennt es an der Luft mit blauer Flamme (charakteristisch) zu Kohlendioxyd. Es unterhält die Verbrennung der Körper nicht; durch sein Bestreben CO_2 zu bilden, ist es ein starkes Reduktionsmittel, und schon in geringer Menge eingeatmet, verursacht es schwere Vergiftung, indem es das Oxyhämoglobin des Blutes unter Freimachung des Sauerstoffs in beständiges Kohlenoxydhämoglobin überführt. Mit Sauerstoff gemischt explodiert es beim Entzünden. Feinverteiltes metallisches Eisen und Nickel verbinden sich bei $30-40^\circ$ mit CO zu Eisen- resp. Nickelkohlenoxyd, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ resp. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, beides farblose,

lichtbrechende Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen explodieren; Kalium bildet mit CO explodierendes, festes Kohlenoxydkalium (COK)₆, siehe S. 172.

Erkennung. Infolge seiner reduzierenden Eigenschaften schwärzt CO mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier, indem metallisches Palladium abgeschieden wird; um Luft auf CO zu prüfen, leitet man dieselbe durch Palladiumchlorürlösung. Kohlenoxydhämoglobin besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, aus 2 dunklen Streifen bestehend, welche durch Reduktionsmittel nicht verändert werden (Unterschied vom Oxyhämoglobinspektrum); man kann daher die geringsten Mengen von Kohlenoxyd erkennen, wenn man das zu prüfende Gas durch verdünntes Blut leitet und dieses dann im Spektralapparat untersucht. Mischt man CO haltiges Blut mit einer 20 proz. Ferrocyankaliumlösung und etwas verd. Essigsäure, so entsteht ein intensiv kirschrotes Koagulum, während dasselbe bei normalem Blute schwarzbraun ist.

Kohlenoxychlorid. Karbonylchlorid, Phosgen gas, COCl₂, erhält man als farbloses, nach H₂S riechendes Gas durch Zusammenleiten gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte. Wasser zerlegt es in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd:

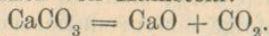
$$\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}.$$

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO₂.

Vorkommen. Es entsteht bei der vollständigen Oxydation aller Kohlenstoffverbindungen, also bei deren Verbrennung, beim Atmen, bei der Verwesung, und findet sich daher in geringer Menge in der Luft (2—5 Tle. in 10 000 Tln.) und in jedem natürlich vorkommenden Wasser (S. 79), in größerer Menge in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen). In vulkanischen Gegenden strömt es aus der Erde in großer Menge hervor, z. B. im Giffthale auf Java, in der Hundsgrotte zu Neapel, Dunsthöhle zu Pymont, in den alten Kraterbecken der Eifel; häufig findet es sich auch in tiefen Brunnen und in Bergwerken (stickende oder schwere Wetter). Es bildet sich bei der Alkoholgärung (Unglücksfälle in Gärräumen). Gebunden findet es sich in den Karbonaten, z. B. als Kalkstein, CaCO₃, und als Dolomit, CaCO₃ + MgCO₃, ganze Gebirge bildend. Flüssig kommt es eingeschlossen in einigen Mineralien vor.

Darstellung. 1. Durch Verbrennung von Kohle mit Luft oder Sauerstoff im Überschusse: $C + 2O = CO_2$.

2. Durch Glühen von Kalkstein:



3. Durch Glühen von überschüssigen Metalloxyden mit Kohle: $2CuO + C = 2Cu + CO_2$.

4. Gewöhnlich durch Übergießen eines Karbonats mit Säure. Meist nimmt man Marmor und Chlorwasserstoffsäure: $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, von schwach säuerlichem Geschmacke, 1,5 mal schwerer als die Luft; es ist als Produkt der vollkommenen Verbrennung nicht brennbar, noch unterhält es die Verbrennung. Die Beimischung einiger Prozente Kohlendioxyd zur Luft wirkt erstickend, weil hierdurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge infolge verminderter Diffusion sehr verlangsamt wird. Wird Kalium oder Magnesium in Kohlendioxyd erhitzt, so oxydieren sie sich, und der Kohlenstoff scheidet sich als Ruß ab. Bei 0° und einem Drucke von 39 Atmosphären verwandelt es sich in eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche in eisernen Zylindern in den Handel kommt; seine kritische Temperatur liegt bei + 31°, der kritische Druck beträgt hierbei 77 Atmosphären (S. 59).

Läßt man flüssiges Kohlendioxyd aus dem Kondensationscyliner in dünnem Strahle ausfließen, so nimmt ein Teil sofort wieder Gasform an, und dabei wird so viel Wärme gebunden, daß ein anderer Teil zu schneeartigen Flocken erstarrt, welche bei - 65° unter einem Drucke von 3,5 Atmosph. schmelzen (siehe S. 75).

Festes Kohlendioxyd ist ein schlechter Wärmeleiter und verflüchtigt sich nur langsam beim Liegen an der Luft, wobei seine Temperatur auf etwa - 80° sinkt. Eine Mischung desselben mit etwas Äther erzeugt beim Verdunsten eine Temperatur etwa von - 90°; verdampft man die Mischung unter der Luftpumpe, so sinkt ihre Temperatur bis auf - 140°.

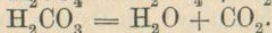
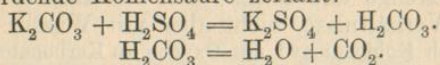
1 Vol. Wasser löst bei 15° 1 Vol. Kohlendioxyd; beim Kochen der Lösung entweicht es wieder vollständig. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, das trockne

Gas selbst neutral; von Kali- oder Natronlauge wird CO_2 leicht, unter Bildung von Karbonaten, absorbiert.

Seine Zusammensetzung läßt sich feststellen, indem man in einem bestimmten Volumen Sauerstoff reinen Kohlenstoff verbrennt, wobei nach dem Erkalten an Stelle des angewandten Sauerstoffs das gleiche Volumen Kohlendioxyd erhalten wird. 2 Vol. Kohlendioxyd, welche 44 Gewtle. wiegen, enthalten 2 Vol. oder 32 Gewtle. Sauerstoff und folglich $44 - 32 = 12$ Gewtle. Kohlenstoff.

Kohlensäure, H_2CO_3 , ist frei nicht bekannt, man kann aber die wässrige Lösung des Kohlendioxyds als eine Lösung der wirklichen Kohlensäure betrachten: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Kohlensäure ist zweibasisch und bildet saure oder primäre und neutrale oder sekundäre Salze. Da sie eine sehr schwache Säure ist, so besitzen ihre mit starken Basen gebildeten neutralen Salze noch basische Reaktion.

Kohlensäure Salze oder Karbonate kann man durch Sättigen von Basen mit Kohlendioxyd erhalten, z. B. $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Sie werden von jeder stärkeren Säure unter Aufbrausen zersetzt, indem die freiwerdende Kohlensäure zerfällt:



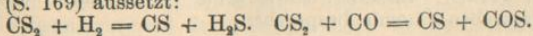
Erkennung des Kohlendioxyds und der Karbonate. Bringt man in einen Raum, der Kohlendioxyd enthält, einen mit klarer Baryum- oder Calciumhydratlösung befeuchteten Glasstab, so trübt sich die Lösung durch Bildung von unlöslichem Baryum- oder Calciumkarbonat. Aus den Karbonaten macht man durch Zusatz einer Säure das Kohlendioxyd frei und hält über die Flüssigkeit den befeuchteten Glasstab. Geringe Mengen erkennt man durch die Trübung, die obige Lösungen erleiden, wenn man das zu prüfende Gas längere Zeit einleitet.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Kohlenmonosulfid, CS . —

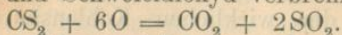
Kohlendisulfid, CS_2 . Sulfokohlensäure, H_2CS_3 .

Kohlenmonosulfid, CS , entsteht in dunkelgelben Massen, wenn man ein Gemenge von Kohlendisulfid und Wasserstoff oder von Kohlendisulfid und Kohlenoxyd der dunklen elektrischen Entladung (S. 169) aussetzt:



Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, CS_2 Carboneum sulfuratum. *Darstellung.* Analog dem Kohlendioxyd durch direkte Vereinigung der Elemente, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet und die entweichenden Dämpfe abkühlt.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,27 spez. Gew., welche bei 46° siedet, sehr leicht entzündlich ist und mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd verbrennt:



Rein riecht es eigentümlich ätherisch, einen unangenehmen Geruch besitzt meistens käufliches Kohlendisulfid. Bläst man einen kräftigen Luftstrom über dasselbe, so wird durch rasches Verdunsten so viel Wärme gebunden, daß ein Teil zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Der eingeatmete Dampf erzeugt Vergiftungserscheinungen. Der mit Sauerstoff gemengte Dampf explodiert beim Anzünden. Es löst Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, Harze, Kautschuk und fette Ole leicht und in großer Menge und mischt sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Wasser.

Wie sich Kohlendioxyd mit Oxyden zu Karbonaten vereinigt, so vereinigt sich Kohlendisulfid mit Sulfiden zu

Sulfokarbonaten oder Salzen der Sulfokohlensäure; z. B. entsteht Natriumsulfokarbonat beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in Natriumsulfidlösung: $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_3$. Setzt man zu dieser Lösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich

Sulfokohlensäure, H_2CS_3 , als braunes, widerlich riechendes, leicht zersetzbares Öl aus.

Kohlenoxysulfid, COS , findet sich in einigen Mineralquellen, entsteht durch Leiten von Schwefeldämpfen und Kohlendioxyd durch eine glühende Röhre, besser durch Übergießen von Schwefelcyankalium (KCNS) mit Schwefelsäure, wobei Schwefelcyanwasserstoffsäure frei wird, welche unter Wasseraufnahme in Kohlenoxysulfid und Ammoniak zerfällt: $\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$. Farbloses, schwefelwasserstoffähnlich riechendes Gas, leicht entzündlich und zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd verbrennend.

e. Verbindungen mit Stickstoff.

Es ist eine Verbindung, das Cyan, $\text{NC}\equiv\text{CN}$, bekannt, von welcher sich zahlreiche andere Verbindungen ableiten. Cyan kann nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff erhalten werden; dasselbe, sowie seine Verbindungen werden in der organischen Chemie besprochen.

2. Kiesel oder Silicium.

Atomgewicht 28,3 = Si.

Vorkommen. Silicium, nächst dem Sauerstoff das verbreitetste Element, kommt nicht frei vor. In Verbindung mit Sauerstoff findet es sich als Siliciumdioxid, und in Form kieselsaurer Salze bildet es viele Mineralien und fast alle kristallinischen Gebirgsarten. (Siehe Siliciumdioxid und Silikate).

Darstellung. Man erhitzt Kieselfluornatrium mit metallischem Natrium: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Na} = 6\text{NaF} + \text{Si}$.

Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches das Natriumfluorid auflöst und amorphes Silicium zurückläßt. Legiert mit etwas Magnesium, erhält man es durch einfaches Zusammenschmelzen von Sand und Magnesiumpulver.

Setzt man bei diesen Darstellungsmethoden Zink zu, so löst sich das ausgeschiedene Silicium in dem geschmolzenen Zink auf und scheidet sich nach dem Erkalten als kristallisiertes Silicium ab, welches beim Lösen des Zinks in Salzsäure zurückbleibt.

Eigenschaften. Kristallisiertes Silicium bildet schwarze Oktaeder vom spez. Gew. 2,4, welche Glas ritzen und beim Glühen an der Luft nicht oxydiert werden. Amorphes Silicium ist ein rotbraunes Pulver vom spez. Gew. 2,35, an der Luft erhitzt zu Siliciumdioxid verbrennend. Beide Modifikationen sind in Säuren unlöslich; beim Erhitzen in Chlorgas verbrennen sie zu Siliciumchlorid, beim Kochen mit Ätzalkalilösungen lösen sie sich auf: $\text{Si} + 4\text{KOH} = \text{K}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}$.

a. Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoff, SiH_4 , wird ähnlich dem Arsenwasserstoff durch Auflösen einer Legierung von Silicium und Magnesium in verd. Salzsäure dargestellt: $\text{SiMg}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$.

Farbloses Gas, bei -5° und 70 Atm. Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Schon bei gelindem Erwärmen entzündet es sich und verbrennt mit weißer Flamme zu Wasser und Siliciumdioxid, wobei letzteres sich in ringförmigen Nebeln abscheidet. Verdünnt man das Gas durch Wasserstoff, so wird es selbstentzündlich.

Siliciumchlorid, SiCl_4 , entsteht beim Erhitzen von Silicium oder Siliciummagnesium in Chlorgas oder beim Überleiten von

trockenem Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$. Farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 75° siedet und sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff umsetzt: $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl}$.

Siliciumchloroform, SiHCl_3 , so genannt, weil es eine dem Chloroform, CHCl_3 , gleiche Konstitution besitzt, erhält man neben Siliciumchlorid, wenn man Silicium in trockenem Chlorwasserstoffgas erhitzt. Es ist eine farblose, rauchende, schon bei 36° siedende Flüssigkeit, welche sehr leicht entzündlich ist.

Außer dieser Verbindung sind noch verschiedene den betreffenden Kohlenstoffverbindungen analog konstituierte Siliciumverbindungen bekannt. (Siehe Verbindungen der Alkoholradikale mit Metalloiden bei Abt. 3.)

Siliciumkarbid, Siliciumkohlenstoff, SiC , an Härte nur vom Borkarbid und Diamant übertroffen, wird von keiner Säure angegriffen und ist im Feuer beständiger als Diamant. Es bildet farblose Nadeln und wird als Karborund für die Schleiftechnik als Ersatz von Smirgel und Diamantpulver durch Reduktion von Sand (SiO_2) mit Kohle im elektrischen Ofen hergestellt.

Siliciumfluorid, SiF_4 . *Darstellung.* Durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd oder ein Silikat, weshalb auch die Flußsäure Glas ätzt (S. 109).

Man erwärmt ein Gemenge von Calciumfluorid und gestofsenem Sand (SiO_2) oder Glas mit Schwefelsäure; es bildet sich zuerst Fluorwasserstoff, welcher dann auf das Siliciumdioxyd einwirkt:



Das gebildete Wasser wird von der Schwefelsäure gebunden, und das Siliciumfluorid entweicht.

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, durch starken Druck oder Abkühlung sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtend. Wasser zerlegt es zu Kieselsäure, H_4SiO_4 , und Siliciumfluorwasserstoffsäure: $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$. Man trennt die ausgeschiedene gallertartige Kieselsäure durch Filtration und erhält eine wässrige Lösung der

Siliciumfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , als saure, rauchende, farblose Flüssigkeit. Beim Verdampfen im Platingefäße hinterläßt sie keinen Rückstand, da sie zu flüchtigem $\text{SiF}_4 + 2\text{HF}$ zerfällt. Mit Basen bildet sie Salze, welche Silikofluoride genannt werden. Siliko-

fluorkalium, K_2SiF_6 , ist in Wasser unlöslich, weshalb es zur quantitativen Bestimmung des Kaliums dient.

Siliciumsulfid, SiS_2 , durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel erhalten, bildet seidenglänzende, durch Wasser zersetzliche Prismen.

Siliciumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 . *Vorkommen.* Bildet in der Form kieselsaurer Salze den Hauptbestandteil der Erdrinde und findet sich frei sowohl kristallisiert als Quarz, wie amorph als Opal; selten, meist in Drillingskristallen, findet es sich als Tridymit.

1. Kristallisiertes Siliciumdioxyd bildet hexagonale Säulen und tritt in vielen Abänderungen auf. Es heißt:

Bergkristall, wenn durchsichtig und farblos,	
Citrin, " " "	hellgelb,
Amethyst, " " "	durch Mangan violett,
Rauchtopas, " " "	durch bituminöse Stoffe braunbisschwarzgefärbt

Gemeiner Quarz, wenn undurchsichtig grau oder gelblich,	
Milchquarz, " "	milchweiß,
Rosenquarz, " "	rosa.
Achat, Chalcedon, Feuerstein, Hornstein, Jaspis	

sind Gemenge von amorphem und kristallisiertem Siliciumdioxyd. Quarzfels ist ein körnig kristallinischer Quarz. Derselbe bildet ganze Lager und Bergmassen und ist ein Hauptbestandteil des Granits, Syenits und Gneisses. In Geschieben und Körnern (Sand) bedeckt der Quarz große Teile der Erdoberfläche, den Boden der Meere, Seen und Flüsse.

Sandstein besteht aus einzelnen Quarzkörnern, die durch ein Bindemittel verkittet sind, und bildet ganze Gebirge.

2. Amorphes Siliciumdioxyd findet sich als das Mineral Opal in farblosen oder gefärbten glasigen Massen von muscheligen Brüche, oft durchscheinend und irisierend. Im Pflanzenreiche kommt es namentlich in vielen Gräsern, Schachtelhalmen und dem spanischen Rohre vor, im Tierreiche besonders in den Federn, Stacheln, Haaren, Panzern der Infusorien; der Rückstand der Verwesung letzterer Tiere findet sich in großen Lagern und heißt Infusorienerde oder Kieselgur. Auch viele Versteinerungen bestehen aus Quarz oder Opal.

Darstellung. Durch Verbrennen amorphen Siliciums oder Glühen der Kieselsäuren erhält man SiO_2 als weißes amorphes Pulver. Kristallisiert wird es durch langes Erhitzen von dialysierter Kieselsäure (S. 164) unter Druck

oder durch langes, starkes Glühen von amorphem SiO_2 erhalten.

Eigenschaften. In Wasser und allen Säuren ist SiO_2 unlöslich, nur durch Flußsäure wird es zersetzt (siehe SiF_4). Mit Natrium- oder Kaliumhydratlösung gekocht, löst sich amorphes SiO_2 zu den entsprechenden Silikaten (S. 166) auf, während kristallisiertes nicht angegriffen wird. Amorph hat es das spez. Gew. 2,2, kristallisiert 2,6. Bei hoher Temperatur schmilzt es zu einer glasartigen Masse.

Erkennung. Nach der S. 166 bei den kiesel-sauren Salzen besprochenen Methode.

Kieselsäuren. In der Natur kommt gelöste Kiesel-säure in manchen Quellwässern vor, namentlich in den heißen Springquellen von Island und Neuseeland, aus denen sie sich bei Luftzutritt als lockere Masse (Kiesel-sinter, Kiesel-tuff) absetzt. Rein sind die Kieselsäuren kaum bekannt, da sie schon beim gelinden Erwärmen unter Abgabe von Wasser in kondensiertere Formen (siehe unten) übergehen.

1. Orthokieselsäure, H_4SiO_4 . Erhitzt man feingepulverten Sand mit Natriumkarbonat zum heftigen Glühen, so schmelzen sie unter Entweichen von Kohlen-dioxyd zu einer glasartigen, in heißem Wasser löslichen Masse von kiesel-saurem Natrium (Natriumwasserglas): $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$. Fügt man zur Lösung Chlorwasserstoffsäure, so wird Orthokieselsäure frei: $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{H}_4\text{SiO}_4$, welche sich zum Teil gallertartig, wasserhaltig ausscheidet, zum Teil in Lösung bleibt, da sie etwas in Wasser, leichter in verdünnter HCl löslich ist. Aus der noch HCl und NaCl enthaltenden Lösung kann vermittelst Dialyse reine Kieselsäurelösung erhalten werden.

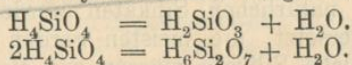
Dialyse heißt die Trennung von Körpern mit Hilfe der Osmose, d. h. der Diffusion von Flüssig-keiten durch eine poröse Scheidewand (S. 38).

Man gießt die Kieselsäurelösung in ein Gefäß, dessen Boden aus einer tierischen oder pflanzlichen Membran (Pergamentpapier, Tierblase) besteht (sogen. Dialysator), und setzt dasselbe in ein anderes mit reinem Wasser gefülltes Gefäß, worauf die Kochsalz- und Salzsäureteilchen durch die Membran in das äußere Wasser

dringen, während umgekehrt Wasserteilchen aus dem äußeren Gefäße in den Dialysator übergehen; für die Kieselsäure ist die pflanzliche und tierische Membran undurchdringlich. Die wechselseitige Diffusion der verschiedenen Teilchen findet so lange statt, bis die innere und äußere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundierbaren Substanzen besitzt. Bringt man hierauf den Dialysator wieder in reines Wasser, so beginnt der Prozeß aufs neue, und nach mehrmaliger Erneuerung des äußeren Wassers enthält schließlich der Dialysator eine reine, salz- und säurefreie Kieselsäurelösung.

Durch Dialyse erhaltene Kieselsäurelösung ist farblos, geschmacklos, schwach sauer; durch Eindampfen kann dieselbe noch konzentriert werden, erstarrt aber nach einiger Zeit von selbst zu einer durchsichtigen Gallerte.

Orthokieselsäure ist noch nicht rein erhalten worden, weil sie beim Trocknen Wasser abgibt und dann Metakieselsäure oder Polykieselsäuren beigemischt enthält.

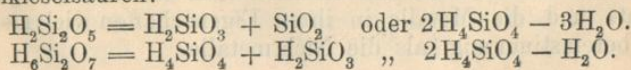


Verdampft man die Gallerte zur Trockne, so erhält man ein feines, weißes Pulver von der schwankenden Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SiO}_3 + x\text{SiO}_2$.

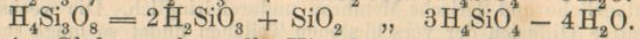
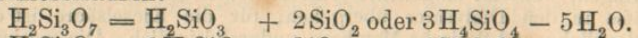
2. Metakieselsäure, H_2SiO_3 , erhält man annähernd rein, wenn man Orthokieselsäurelösung bei 15° unter der Luftpumpe verdunstet und den glasartigen Rückstand über Schwefelsäure trocknet.

3. Polykieselsäuren. Ebenso wie die mehrbasische Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure durch Zusammentreten mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt Anhydro- oder Polysäuren bilden können, ist dies bei der Kieselsäure, jedoch in viel größerem Maße, der Fall. Dieselbe bildet eine große Anzahl von Polykieselsäuren, welche aber im freien Zustande nicht rein, sondern nur miteinander gemischt bekannt sind. Nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Siliciumatome nennt man die betreffenden Säuren Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Kieselsäuren etc., und die entsprechenden Salze Di-, Tri-, Tetra-, Pentasilikate etc., z. B.

Dikieselsäuren:



Triokieselsäuren:



Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in SiO_2 über.

Kieselsaure Salze oder Silikate. Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich meistens von den Polykieselsäuren und nur in geringer Anzahl von der Ortho- oder Metakieselsäure ab; dieselben bilden den Hauptbestandteil vieler Felsarten, namentlich der kristallinen Gesteine.

Künstlich werden Silikate durch Zusammenschmelzen der Basen oder Karbonate mit Kieselsäureanhydrid als amorphe glasartige, Massen erhalten, die mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich sind und von Säuren unter Kieselsäureabscheidung zersetzt werden.

Von den natürlichen Silikaten werden nur wenige von Säuren zersetzt, die meisten werden gar nicht angegriffen. Solche Silikate müssen zur Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden, was durch Schmelzen der äußerst feingepulverten Substanz mit trockenem Natriumkarbonat geschieht, z. B.

Erkennung der Kieselsäure und der Silikate. Schmilzt man ein Silikat am Öhre eines Platindrahtes mit Phosphorsalz (s. dieses) zusammen, so lösen sich die Basen in dem entstandenen Metaphosphat auf, während die Kieselsäure ausgeschieden wird und als undurchsichtige Masse, als sogen. Kieselskelett, in der sonst klaren Perle umherschwimmt. Die gleiche Reaktion giebt auch die reie Kieselsäure und Kieselsäureanhydrid.

Na(NH₄)₂SO₄
+ 4H₂O

II. Metalle.

Obwohl sich keine strenge Grenze zwischen Nichtmetallen und Metallen ziehen läßt, so zeigen beide Körperklassen in ihrem Gesamtverhalten doch deutlichen Gegensatz und die Metalle in ihren Eigenschaften viel mehr Übereinstimmung, als die Nichtmetalle.