

Eine strenge Einteilung der Elemente in Metalle u. Nichtmetalle ist undurchführbar, weil sie oft Stoffe trennt, welche die größte Ähnlichkeit in allen ihren chem. Eigensch. besitzen; so nähert sich der gasförmige Wasserstoff in seinem chem. Verhalten den Metallen, während das Arsen u. Antimon, dem Äußeren nach Metalle, sich chem. wie Metalloide verhalten; ferner sind versch. Nichtmetalle auch in einem metallischen Zustande bekannt; es sind daher bei der Einteilung auch die chem. Eigensch. zu berücksichtigen u. die Elemente ihren chem. Analogien nach in einzelne Gruppen einzuteilen, was am besten nach dem periodischen System geschieht, das auch hier zur Einteilung diene.

Die anorg. Verb. der Elemente lassen sich auch nach ihren Verb. mit den Nichtmetallen in Gruppen einteilen, z. B. in Oxyde oder Verb. des Sauerstoffs, in Sulfide oder Verb. des Schwefels usw.; je nach dem Aufbau ihres Mol. kann man die anorg. Verb. auch in binäre, ternäre, quaternäre usw. einteilen (s. S. 118).

Die Metalle besitzen kompakt das bekannte metallische Aussehen, sind gute Leiter der Wärme u. Elektrizität u. verbinden sich in der Minderzahl mit H zu nichtflüchtigen Verb.; ihre O-Verb. haben meist den Charakter von Basenanhydriden (S. 121, b); sie sind nur ineinander, sowie im kolloiden Zustande im W. u. einigen anderen Lösungsmitteln unverändert lösl.; sie können die H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzen, u. auf diese, bzw. auf ihre lösl. Verb. mit Nichtmetallen, wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Metall am neg. Pol abscheidet.

Die Nichtmetalle oder Metalloide leiten (außer H) Elekt. u. Wärme schlecht oder nicht; sie verbinden sich alle mit H zu flüchtigen, meist gasförmigen Verb.; ihre O-Verb. haben meist den Charakter von Säureanhydriden, d. h. sie bilden mit W. Säuren (S. 119, a); die Mehrzahl der Nichtmetalle ist in vielen Lösungsmitteln unverändert lösl. Auf ihre lösl. Verb. mit Metallen wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Nichtmetall, bzw. ein nichtmetallischer Atomkomplex am pos. Pole abscheidet.

I. Nichtmetalle und deren Verbindungen.

Allgemeines über Nichtmetalle.

Unter Berücksichtigung des periodischen Systems bilden die Nichtmetalle folgende Gruppen:

1. Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod; diese Elemente sind gegen H einwertig, gegen O verschiedenwertig.

2. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur; diese Elemente sind gegen H zweiwertig, bzw. gegen O vier- u. sechswertig.

3. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Bor; diese Elemente sind gegen H dreiwertig, gegen O drei- u. (außer Bor) fünfwertig.

4. Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon; diese Elemente schließen sich dem Stickstoff wegen des gemeinsamen Vorkommens an; ihre Wertigkeit ist unbekannt, da sie chem. indifferent sind, weshalb sie auch Edelgase, im Vergleich mit den Edelmetallen (s. Metalle) heißen.

5. Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Blei; diese sind gegen H vierwertig, gegen O zwei- u. vierwertig.

Wismut, Germanium, Zinn, Blei verbinden sich nicht mit Wasserstoff u. werden wegen ihrer ausgeprägt metallischen Eigensch. erst bei den Metallen betrachtet.

Vork. Frei finden sich in mehr oder minder großen Mengen Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Arsen, Wismut, Kohlenstoff, nur in geringer Menge Selen, Tellur, Antimon, Zinn, Blei; nur in sehr geringer Menge Wasserstoff u. die Elemente der Argongruppe (s. oben).

Darst. Viele Nichtmetalle können durch Elektrolyse (S. 101) der von ihnen gebildeten Säuren, Basen oder Salze erhalten werden, einige Nichtmetalle kann man durch Erhitzen aus versch. Verb. derselben abscheiden; beim Leiten der Wasserstoffverb. des Schwefels, Selens, Tellurs, Phosphors, Arsens, Antimons, Kohlenstoffs durch rotglühende Röhren werden diese Verb. so zersetzt, daß der H entweicht u. die betr. Nichtmetalle sich im kalten Teile der Röhre absetzen; die den Metallen nahestehenden Nichtmetalle sind durch Reduktion aus ihren Oxyden abscheidbar.

Eigensch. Wasserstoff gehört eigentlich zu keiner der vorstehenden Gruppen, da er, den metalloiden u. metallischen Charakter in sich vereinigend, gleichsam den Typus aller Elemente bildet, u. auch das Bor gehört nur nach seiner Wertigkeit zur Stickstoffgruppe.

Alle Nichtmetalle sind, außer Kohlenstoff, schmelzbar u. in allen drei Aggregatzuständen bekannt; die Elemente der Wasserstoff- u. Argongruppe sowie der Sauerstoff u. der Stickstoff treten gew. als Gase auf.

Brom ist das einzige gew. flüssig auftretende Nichtmetall; die übrigen gew. in festem Zustande auftretenden Elemente sind auch in allotropen Modif. (S. 42) bekannt, welche (außer Schwefel) metallisches Aussehen haben.

Die meisten Nichtmetalle sind spröde (außer Zinn u. Blei) u. weniger reaktionstähig wie die Metalle, da die Mol. der letzteren einatomig sind u. nicht erst in ihre Atome vor der Reaktion gespalten werden müssen; daher sind auch die Metalloide in statu nascendi reaktionsfähiger wie im gew. Zustande, wo die Atome schon zu Mol. vereinigt sind.

Über die sonstigen Eigensch. der Nichtmetalle s. S. 127.

Wasserstoff oder Hydrogenium.

Atomgewicht 1,01 = H.

Vork. Frei in kleinen Mengen in den Vulkangasen, in einigen Steinölquellen, eingeschlossen im Kalisalz von Staßfurt, im Steinsalz von Wieliczka, im Meteoreisen von Lenarto; in großer Menge (wie die Spektralanalyse zeigt) auf den Fixsternen u. in den Gasen, welche den glühenden Sonnenkern umgeben. Die Hauptmenge auf der Erde ist gebunden als Wasser (H_2O) vorhanden; alle Pflanzen u. Tiere enthalten wasserstoffhaltige Verb.

Bild. Bei der Zersetzung mancher org. Stoffe, weshalb er frei in den Darmgasen der Menschen u. einiger Tiere, sowie in Spuren in der Luft vorkommt.

Darst. 1. Meistens durch Einwirk. von Schwefelsäure auf Zink: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$, oder von Salzsäure auf Zink: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$.

Reines Zink wird von verd. Säuren nur wenig angegriffen, setzt man aber der Säure ein wenig eines Salzes der Schwermetalle (Platin, Kupfer, Silber, Blei usw.) zu, so erfolgt sofort schnelle H-Entwicklung, da sich eine galvanische Kette bildet.

Auch viele andere Metalle, welche Salzsäure od. verd. Schwefelsäure zersetzen, entwickeln mit diesen Säuren Wasserstoff; mit konz. Schwefelsäure, bzw. beim Erwärmen mit derselben, geben die betr. Metalle hingegen Schwefeldioxyd (SO_2 , s. S. 151).

2. Durch Elektrolyse von mit etwas Säure oder Base versetztem W. (H_2O), wobei letzteres scheinbar direkt zerfällt (S. 102), indem sich in derselben Zeit am neg. Pole 2 Volume Wasserstoff, am pos. Pole 1 Volum Sauerstoff entwickeln.

3. Durch Zerlegung von W. durch viele Metalle (S. 139), entweder bei höherer oder schon bei gew. Temp.

Die Alkali- u. Erdalkalimetalle (s. diese), z. B. Kalium, Natrium, Kalzium, zersetzen W. (HOH) schon in der Kälte: $2\text{HOH} + 2\text{Na} = 2\text{NaOH}$ (Natriumhydroxyd) + H_2 .

4. Sehr rein aus Ameisensaurem Natrium (s. Ameisensäure) durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd: $\text{CHNaO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$.

5. Feingepulvertes Zink, Aluminium, Eisen entwickeln beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Kalziumhydroxyd Wasserstoff: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + 2\text{H}$. $\text{Al} + 3\text{KOH} = \text{Al}(\text{OK})_3 + 3\text{H}$. $\text{Zn} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{CaO} + 2\text{H}$, $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C} = \text{CaO} + \text{CaCO}_3 + 4\text{H}$.

Techn. Darst. 1. Glühende Kohle zersetzt W. zu Wasserstoffgas unter Bild. von Kohlenoxydgas $\text{C} + \text{HOH} = \text{H}_2 + \text{CO}$; das Gemenge dieser beiden Gase heißt Wassergas u. findet zu Heizzwecken Anw.; leitet man dasselbe über glühendes Kalziumkarbid (s. dieses), so wird von diesem nur das Kohlenoxyd gebunden.

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

Eigensch. Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, löslich in etwa 60 Volumen W. von 15° , bei -252° zu einer Flüss. vom spez. Gew. 0,07 verdichtbar; läßt man diese verdampfen, so sinkt die Temp. auf -257° u. der noch übrigbleibende verflüssigte H erstarrt zu weißen Krist. (s. S. 79).

Wasserstoffgas kommt auf das 100fache Volum (auf 100 Atm.) komprimiert in eisernen Flaschen in den Handel.

Wasserstoffgas ist der leichteste aller Stoffe, ein Liter wiegt 0,09 g, sein spez. Gew. auf Luft als Einheit bezogen $0,09/1,29 = 0,069$, er ist also 14,4mal leichter als Luft. (Alle Angaben für Gasvolumen beziehen sich auf 0° und 760 mm Druck; Berechnung s. S. 36).

Wasserstoffgas verbrennt angezündet an der Luft mit zwar nicht leuchtender, aber sehr heißer Flamme zu Wasser (S. 138); senkt man über eine kleine Wasserstofflampe (oder über die Flamme eines anderen brennenden Gases) ein beiderseits offenes Rohr, so entsteht durch die Schwingungen der erwärmten Luft ein Ton (Chem. Harmonika).

Leitet man an der Luft Wasserstoffgas (oder ein anderes brennbares Gas) über fein verteiltes Platin oder Palladium (Platinschwamm, Palladiumasbest), so entzündet sich das Gas von selbst (DÖBEREINERSches Feuerzeug, Gasselbstzünder), da die betr. feinverteilten Metalle Gase auf sich verdichten, wodurch deren Reaktionsfähigkeit so erhöht wird,

daß sie sich verbinden, wobei das Metall erglüht u. dadurch das überschüss. Gas entzündet (Katalyse, S. 95).

Eine Mischung von Wasserstoff mit Sauerstoff, bzw. mit Luft, heißt Knallgas, da sie beim Entzünden explodiert; man darf daher ausströmenden Wasserstoff erst anzünden, wenn keine Luft mehr in dem Entwicklungsgefäße ist.

Viele Metalle verbinden sich beim Erwärmen mit Wasserstoff zu Hydriden, von denen die der Alkalimetalle (z. B. K_2H) metallisch aussehen, während die anderen (z. B. CaH_2) weiße oder graue Pulver bilden; Palladium, Platin, Nickel verdichten H auf sich, ohne sich mit ihm zu verbinden.

Im Gegensatz zu den anderen Metalloiden zeigt Wasserstoffgas eine sonst nur den Metallen zukommende große Leitfähigkeit für Wärme u. Elektrizität.

Infolge seiner Leichtigkeit diffundiert (S. 47) der Wasserstoff unschwer durch tierische oder pflanzliche Membranen, ferner durch glühende Röhren aus Eisen, Platin, Palladium, welche andere Gase nicht durchlassen.

Infolge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff (S. 138) entzieht er vielen Sauerstoffverb. in der Hitze oder im nasz. Zustande unter Bild. von W. den Sauerstoff; die Überführung sauerstoffreicher Verb. in sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verb. durch Wasserstoff oder durch andere, ähnlich wirkende Stoffe heißt Reduktion.

Man bezeichnet aber auch jeden chem. Vorgang, bei welchem die Valenzen (S. 38) eines Elements erniedrigt werden, als Reduktion, z. B. die Überführung von Ferrichlorid, $FeCl_3$, in Ferrochlorid, $FeCl_2$, ferner die Addition von O-Atomen an Mol., z. B. $CH_2O + H_2 = CH_4O$, sowie den Ersatz von H-Atomen in Mol. durch H-Atome unter W.-Abspaltung, z. B. $HNO_3 + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$.

Elemente u. Verbindungen der Sauerstoffgruppe.

Hierher gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur; dieselben treten gew. zweiwertig, zuweilen auch vierwertig, die drei letzteren auch sechswertig auf u. zeigen im chem. Verhalten große Ähnlichkeit.

Mit Zunahme des Atomgew. nimmt ihr spez. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt u. der metallische Charakter zu.

Mit 2 Atomen H, bilden sie Verb., die, außer H_2O , bei gew. Temp. Gase von schwach säureartigem Charakter sind.

Über die Beziehungen der Elemente dieser Gruppe zu den Elementen der Chromgruppe siehe letztere.

1. Sauerstoff oder Oxygenium.

Atomgewicht 16 = O.

Gew. Sauerstoff. *Vork.* Frei in der Luft; gebunden im W., in den meisten Tier- u. Pflanzenstoffen u. Mineralien.

Bild. Aus dem Kohlendioxyd (CO_2) der Luft durch die Lebenstätigkeit Chlorophyll enthaltender Pflanzen (S. 135).

Darst. 1. Im kleinen am einfachsten durch Erhitzen von Kaliumchlorat (KClO_3), welches in Kaliumchlorid (KCl) u. Sauerstoff zerfällt: $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$.

Die Zersetzung erfolgt leichter u. bei niedriger Temp., wenn man etwas Mangansuperoxyd zusetzt, welches dabei nicht verändert wird (katalytische Wirkung desselben, s. S. 95).

2. Durch Elektrolyse von mit etwas Säure oder Alkalihydroxyd versetztem W., wobei sich in derselben Zeit am pos. Pole 1 Vol. O, am neg. Pole 2 Vol. H entwickeln (S. 102).

3. Durch starkes Glühen vieler sauerstoffreicher Verb., z. B. von Quecksilberoxyd: $\text{HgO} = \text{O} + \text{Hg}$ (Quecksilber), oder von Manganperoxyd: $3\text{MnO}_2 = 2\text{O} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (Manganomanganioxyd), oder von Bariumperoxyd (s. unten).

4. Durch Erwärmen von konz. Schwefelsäure mit sauerstoffreichen Verb., z. B. mit Manganperoxyd, Bariumperoxyd, Kaliumpersulfat, Kaliumdichromat, durch Erwärmen von Chlorkalklös. mit Spuren von Kobaltosalz oder Kuprioxyd (s. die betr. Verb.).

5. Durch Einw. von W. auf Alkaliperoxyde oder Alkaliperkarbonate, von Salzsäure auf Bariumperoxyd, gemengt mit Manganperoxyd, ferner von Chlorkalk, Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat auf Wasserstoffperoxyd (s. die betr. Verb.).

Techn. Darst. 1. Verflüssigte Luft (S. 79) läßt man teilweise verdampfen; hierbei verflüchtet sich der flüssige Stickstoff infolge seines niedrigeren Siedepunktes rascher wie der flüss. Sauerstoff und man erhält so schließlich eine Flüss., welche bis 90 Proz. Sauerstoff enthält u. allmählich in Gasform übergeht; dieses Sauerstoffgas kommt in eisernen Zylindern auf das 100fache seines Volums (auf 100 Atm.) zusammengepreßt in den Handel.

2. Bariumoxyd, BaO , in einem Luftstrom auf 600 bis 700° erhitzt, nimmt aus demselben O auf u. geht in Bariumperoxyd, BaO_2 , über, welches bei 800° wieder in $\text{BaO} + \text{O}$ zerfällt, worauf der Sauerstoff wie bei 1. komprimiert wird; durch Druckverminderung kann das BaO_2 schon bei 700° zerlegt werden.

Eigensch. Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, löslich in etwa 25 Volumen W. von 15°, bei -182° zu einer

schwachblauen Flüss. vom spez. Gew. 1,12 verdichtbar (S. 79), welche bei -252° zu weißen Krist. erstarrt.

Ein Liter wiegt 1,43 g; sein spez. Gew. ist auf Luft als Einheit bezogen $1,43/1,29 = 1,109$ (S. 37).

Das Atomgew. des Sauerstoffs = 16 dient als Einheit bei der Bestimmung der Atomgew. der anderen Elemente, das Mol.-Gew. des Sauerstoffs = 32 dient als Einheit bei der Bestimmung des spez. Gew. der Gase (S. 79), sowie zur Bestimmung des Mol.-Gew. aller anderen Stoffe aus den bereits S. 24 besprochenen Gründen.

Da Sauerstoff der Bestandteil der Luft (21 Volumprozent) ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen in reinem Sauerstoff die Stoffe energischer u. leuchtender.

Daher verbrennen in ihm glimmende Holzspäne oder Kohlen mit heller Flamme, entzündeter Schwefel mit hellblauer Flamme zu Schwefeldioxydgas, Phosphor mit blendend weißer Flamme zu festem Phosphorpentoxyd (P_2O_5), manche Stoffe, die in der Luft nicht brennen, z. B. erhitztes Eisen, verbrennen in O unter Funkensprühen zu Oxyden.

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

Alle Elemente, außer Fluor u. denen der Argongruppe, verbinden sich mit Sauerstoff; die Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Stoffen heißt Oxydation u. die entstandenen Verb. heißen Oxyde, Oxydule usw. (S. 118).

Man bezeichnet aber auch jeden chem. Vorgang als Oxydation, bei dem die Wertigkeit eines Elements erhöht wird, z. B. die Überführung von Ferrochlorid $FeCl_2$ in Ferrichlorid $FeCl_3$, sowie den Eintritt von O-Atomen in ein Mol. an Stelle von H-Atomen unter W.-Abspaltung, z. B. $CH_4O + O_2 = CH_2O_2 + H_2O$.

Die Oxydation eines Stoffes bewirkt oft, daß ein zweiter anwesender Stoff, der für sich von dem Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, ebenfalls an der Reaktion teilnimmt (gekoppelte oder induzierte Reaktion). Z. B. oxydiert Jodsäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure (S. 152), arsenige Säure aber zu Arsensäure nur bei Gegenwart von schwefliger Säure. Chromsäure oxydiert arsenige Säure zu Arsensäure; ist dabei Bromsäure zugegen, so beteiligt sie sich an der Oxydation.

Die meisten Oxyde der Metalloide sind Säureanhydride (S. 119), die der Metalle Basenanhydride (S. 121); außerdem gibt es indifferenten Oxyde, welche sich von Metalloiden, sowie von Metallen ableiten, mit W. weder Basen noch Säuren

bilden u. sich direkt nicht mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlenoxyd usw.

Indifferente Oxyde sind namentlich die Suboxyde u. Superoxyde; letztere geben leicht Sauerstoff ab u. wirken daher stark oxydierend; mit Halogensäuren geben sie entweder Wasserstoffsuperoxyd oder es wird das Halogen frei; sauerstoffhaltige Säuren machen aus ihnen O frei (S. 136).

Jede Oxydation ist als chem. Vorgang mit Wärmeentwicklung verknüpft; findet die Oxydation rasch statt, so wird häufig so viel Wärme entwickelt, daß die Temp. bis zur Lichtentw. steigt (S. 108), u. der Stoff, wie man sich populär ausdrückt, verbrennt.

Verwesung nennt man die langsame Oxydation org. Stoffe, welche unter Mitwirkung von niederen Organismen stattfindet; da bei diesem Prozesse die Endprodukte dieselben sind, wie bei der Verbrennung der org. Stoffe, so kann man denselben auch als langsamen Verbrennungsprozeß betrachten.

Findet eine Oxydation sehr langsam statt, so ist die Gesamtwärmeentwicklung dieselbe wie bei rascher Oxydation, allein die Temp. kann dann nicht bis zur Lichtentwicklung steigen, ja häufig ist sogar die Wärmeentwicklung wegen des Verlustes durch Strahlung u. Leitung kaum nachweisbar.

Atmung ist gleichfalls ein langsamer Verbrennungsprozeß; der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Teile des Kohlenstoffs des Blutes zu Kohlendioxyd, welches ausgeatmet wird, während die anderen Oxydationsprodukte durch den Harn usw. ausgeschieden werden; durch diese Oxydation wird die Körperwärme erzeugt.

Die grünen Pflanzen nehmen das bei der Atmung, Verbrennung, Verwesung usw. freigewordene Kohlendioxydgas (CO_2) vermittle der Spaltöffnungen der Blätter aus der Atm. auf u. zerlegen dasselbe im Lichte in Kohlenstoff, der zum Aufbau ihrer Organe dient, u. in Sauerstoff, welcher als solcher ausgeschieden wird; die Pflanzen vollziehen einen Reduktionsprozeß (S. 132).

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

Verbrennung im weiteren Sinne (S. 108) heißt jeder von Licht- u. Wärmeentw. begleitete chem. Vorgang; da das Brennen der Stoffe auf chem. Vorgängen beruht, so kann O z. B. an der Luft nicht brennen, weil er hier keinen Stoff vorfindet, mit dem er sich verbindet;

hingegen kann O z. B. in H-, Ammoniak-, Schwefelgas brennen, da er sich mit diesen unter Wärmeentwicklung verbindet; das Brennen oder die Brennbarkeit sind also relative Erscheinungen.

Chlorgas verbindet sich nicht direkt mit O, ist daher nicht in diesem, folglich auch nicht in der Luft brennbar; hingegen verbindet es sich mit H und brennt daher in diesem, aus denselben Gründen wie H im Chlor brennt; Leuchtgas brennt an der Luft, es brennt folglich auch Luft (d. h. deren O) im Leuchtgas.

Jeder Stoff bedarf zur Einleitung seiner Verbrennung einer best. niedrigsten Temp., der Entzündungstemperatur; er brennt nur weiter, wenn bei der Verbrennung so viel Wärme entwickelt wird, daß dadurch neue Mengen des Stoffes die Entzündungstemperatur erreichen.

Ein entzündeter Stoff brennt gew. weiter, weil die bei Verb. der aufeinander wirkenden Stoffteilchen freiwerdende Wärme weitere Stoffteilchen bis zur Entzündungstemp. erhitzt.

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 u. der Röhre befindlichen Gase sich nicht entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Konstruktion der in den Kohlenbergwerken zum Schutze gegen schlagende Wetter benutzten 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.

Ozon oder aktiver Sauerstoff. Sauerstoff ist noch in dieser allotropischen Modif. (S. 42) bekannt, welche wegen ihrer kräftigen oxydierenden Wirkung aktiver Sauerstoff u. wegen ihres Geruches Ozon ($\delta\zeta\epsilon\nu$, riechen) heißt.

Vork. u. Bild. In Spuren in der Luft nach Blitzschlägen, ferner in der Nähe von Gradierhäusern (s. Kochsalz) u. am Meeresstrande, da es sich immer bildet, wenn große Mengen W. rasch verdampfen; in geringen Mengen entsteht es bei allen energischen Oxydationsvorgängen im O, bzw. in Luft; bei diesen Vorgängen entsteht aber fast stets auch Wasserstoffsuperoxyd u. die meisten bisher dem Ozon der Luft

zugeschriebenen chem. Vorgänge, so z. B. die Rasenbleiche, sind auf Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen (s. auch dieses).

Bei der elektrolytischen Zersetzung des W. entwickelt sich etwas Ozon neben dem O am positiven Pole; ferner entsteht es, wenn Fluor auf W. einwirkt, wenn elekt. Funken durch O schlagen, wenn ultraviolettes Licht oder Radiumstrahlen auf O einwirken, u. wenn O rasch über glühende, nichtmetallische Stoffe (z. B. über Nernststäbe, s. Nernstlicht) geleitet wird.

Versch. äth. Öle, z. B. Terpentinöl, ferner Triäthylphosphin, absorbieren O unter Bild. von Superoxyden, welche so energisch oxydieren wie Ozon, u. daher für Lös. des Ozons gehalten wurden.

Darst. 1. Am reichlichsten erhält man Ozon in besonderen Apparaten, in denen man Sauerstoff der dunklen elekt. Entladung (S. 101) aussetzt (Darst. zu techn. Zwecken).

2. Durch Leiten von Sauerstoff über feuchten Phosphor.

3. Durch Eintragen vieler O-reicher Verb., z. B. von Barium-, Natrium-, Wasserstoffperoxyd, Permanganaten, Persulfaten, Perkarbonaten, in kalte konz. Schwefelsäure.

Bei der Darst. nach 1. wird höchstens ein 9—15 Proz. Ozon enthaltender Sauerstoff gewonnen; bei den anderen Darst. erhält man O, der etwa einige Zehntelproz. Ozon enthält. Wird ozonreicher O durch Abkühlen mit flüss. Luft verflüssigt u. läßt man dann langsam verdunsten, so entweicht bei -182° der O, während das erst bei -120° siedende Ozon flüssig zurückbleibt.

Eigensch. Farbloses, neutrales in längeren Schichten bläuliches Gas, charakt. riechend, wenn nicht zu verdünnt giftig und die Schleimhäute reizend, bei -120° zu einer tiefblauen Flüss. verdichtbar, welche leicht explodiert, indem sie unter Wärmeentwicklung plötzlich in Sauerstoffgas übergeht. Es ist reichlich löslich in äth. u. fetten Ölen, wenig in W., wobei das meiste Ozon bald wieder in Sauerstoff verwandelt u. etwas Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 , gebildet wird:

$$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2.$$

Während sich Sauerstoff meist erst bei höherer Temp. mit anderen Stoffen vereinigt, wirkt Ozon schon bei gew. Temp. oxydierend (aber, wie viele andere Gase, nur dann, wenn es nicht ganz wasserfrei ist, S. 8); Leuchtgas, Terpentinöl, Phosphor entzünden sich darin von selbst, ausgeglühtes, blankes Silberblech verwandelt sich oberflächlich in schwarzes Silbersuperoxyd, weißes Bleihydroxyd in braunes Bleisuper-

oxyd, schwarzes Bleisulfid (PbS) in weißes Bleisulfat (PbSO_4) usw.; es entfärbt alle Pflanzenfarbstoffe durch Oxydation (Anw. zum Bleichen) u. oxydiert auch andere org. Stoffe oft unter Entzündung derselben, weshalb Kautschukschläuche bei der Darst. zu vermeiden sind. Im großen, nach Methode 1 dargestellt, dient es zum Reinigen von Trinkwasser, da es Mikroorganismen tötet.

Leitet man Ozon durch eine über 300° erhitzte Glasröhre, so wird es wieder zu Sauerstoff, wobei sich das Volum um die Hälfte vergrößert, ferner ist das spez. Gew. des Ozons um die Hälfte größer, als das des Sauerstoffs, also 24 statt 16, folglich ist das Mol.-Gew. des Ozons 48 u. besteht 1 Mol. Ozon aus 3 Atomen Sauerstoff.

Zur Bild. des Ozons bedarf es bedeutender Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität usw.; hieraus erklärt sich die größere chem. Aktivität desselben, da bei Oxydationen mit Ozon 32,4 Kalorien mehr frei werden als mit Sauerstoff; als endothermische Verb. kann flüss. Ozon unter Explosion in Sauerstoff übergehen (s. S. 97).

Erkenn. 1. Mit Kaliumjodidlös. u. Stärkekleister getränktes Papier wird, je nach der Ozonmenge, schwach- bis tiefblau.

Kaliumjodid (KJ) wird durch Sauerstoff nicht verändert, durch Ozon dagegen wird daraus Jod frei gemacht: $\text{O}_3 + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{KOH} + \text{J}_2$; freies Jod läßt sich aber erkennen an seiner Eigensch., Stärkekleister zu bläuen.

2. Guajakharzlösung wird durch Ozon gebläut.

3. Erstere Reaktion tritt auch mit Wasserstoffsuperoxyd ein, jedoch erst nach einiger Zeit, beide Reaktionen treten auch sofort ein in Chlor-, Brom- u. Stickstoffdioxydgas; um daher Ozon sicher zu erkennen benutzt man mit der weingeistigen Lös. einer org. Verb., welche abgekürzt Tetramethylbase heißt (s. diese), befeuchtetes Papier; dieses wird nur durch Ozongas violett, durch Stickstoffdioxydgas hingegen gelb, durch Chlor- oder Bromgas blau, durch Wasserstoffsuperoxyd aber nicht gefärbt.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Wasser, H_2O , Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 .

Wasser. H_2O oder $\text{H}^+\text{O}^-\text{H}$. *Vork.* Nicht chem. rein, u. zwar als Seewasser, Flußwasser, Quellwasser, in Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Eis, Schnee, Hagel, Reif, als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Kristallwasser in den Mineralien, als Bestandteil aller Pflanzen und Tiere,

ferner als eines der Produkte der Verbrennung aller org. H-haltigen Stoffe, des Atemprozesses der Tiere, der Vereinigung von Säuren mit Basen zu Salzen (S. 123) usw.

Bild. 1. Durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff oder Luft (wobei deren Sauerstoff die Verbrennung unterhält): $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$.

2. Durch Vereinigung von 2 Volum Wasserstoff u. 1 Volum Sauerstoff (Synthese des W.); diese Mischung heißt Knallgas, da sich beide Gase unter starker Explosion vereinigen, wenn man sie durch brennende Stoffe oder Platinschwamm oder den elekt. Funken entzündet.

Die Explosionstemp. des Knallgases liegt zwischen 500° u. 600° , d. h. bei dieser Temp. wird die Reaktionsgeschwindigkeit beider Gase außerordentlich beschleunigt (S. 94); bei etwa 200° findet nur langsame Verbrennung ohne Explosion statt.

Verwandelt man das dabei gebildete W. durch Erhitzen in Dampf, so ergibt sich, daß aus 3 Volumen Knallgas 2 Volume Wasserdampf entstanden sind (S. 13).

Die durch Vereinigung von H mit O erzeugte Temp. beträgt gegen 2000° , die aus 2,02 g H u. 16 g O entwickelte Wärmemenge 68 große Kalorien (S. 99).

Von dieser hohen Temp. wird bei dem sog. Knallgasgebläse Gebrauch gemacht, in welchem die beiden Gase erst dort zusammentreffen können, wo die Verbrennung stattfindet, da anderenfalls das ganze Gemisch sich entzündet u. explodieren würde; viele schwerschmelzende Metalle, wie Platin, werden in diesem Gebläse zum Schmelzen gebracht (sog. autogenes Schweiß- u. Schneidverfahren des Eisens), gebrannter Kalk (CaO) oder Zirkondioxyd werden darin zur stärksten Weißglut erhitzt und strahlen ein höchst intensives Licht aus, welches zur Bilderprojektion benutzt wird (DRUMMOND'S Kalklicht, Zirkonlicht).

3. Leitet man H über glühende Metalloxyde, z. B. Cuprioxyd (CuO), Ferrioxyd (Fe_2O_3), so werden diese unter Wasserbildung zu Metallen reduziert; z. B. $\text{CuO} + 2\text{H} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$; wägt man das Cuprioxyd vor u. nach dem Versuche, ferner das gebildete W., so muß der Gewichtsverlust des Kupferoxyds die in dem erhaltenen W. vorhandene Sauerstoffmenge ausdrücken.

(Erklärung des scheinbaren Widerspruchs, daß H mit Eisenoxyd H_2O , letzteres hingegen mit Eisen H liefert, s. S. 93).

Darst. Um im großen reines W. (*Aqua destillata) darzustellen, destilliert man gew. W., d. h. man verwandelt es in einer Retorte durch Kochen in Dampf u. verdichtet

den Dampf in einer abgekühlten Vorlage (S. 73); hierbei bleiben alle gelösten festen Bestandteile in der Retorte zurück, da sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, während mit dem zuerst entstehenden Dampfe die im W. gelösten Gase (Luft, Kohlendioxyd, Ammoniak) entweichen, weshalb der erste Teil des Destillates zu verwerfen ist.

Destillierte Wässer. Durch Dest. von W. mit Pflanzenteilen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe enthalten, erhält man Destillate, welche den Geruch u. Geschmack der Pflanzenteile besitzen u. med. Anw. finden, z. B. Bittermandelw. (*Aqua Amygdalarum amararum), Zimtw. (*Aqua Cinnamomi), Fenchelw. (*Aqua Foeniculi), Pfefferminzw. (*Aqua Menthae piperitae) usw.

Eigensch. Reines W. ist eine geschmack- u. geruchlose Flüss., in dünnen Schichten farblos, in Schichten von 6—8 m an deutlich blau, kaum zusammendrückbar, ein schlechter Leiter der Wärme u. der Elekt.; es ist neutral, d. h. es hat weder saure noch alkal. Eigensch., bildet aber mit bas. Oxyden Basen, mit säurebildenden Oxyden Säuren (S. 119 u. 121).

Die Alkali- u. Erdalkalimetalle zersetzen W. schon bei gew. Temp., die übrigen Metalle (ausgenommen Blei, Wismut, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold), sowie von den Metalloiden die Kohle, erst bei höherer Temp. unter Abscheidung von Wasserstoff (S. 130).

W. besitzt für die meisten Stoffe ein mehr oder minder großes Lösungsvermögen (s. Lös., S. 47), wobei es jedoch Elektrolyte in ihre Ionen zerlegt; diese Spaltung durch W., wobei dasselbe nicht am Vorgange teilnimmt, heißt elektrolitische Dissoz. (S. 57); die Spaltung chem. Verb. unter Beteiligung der Mol. des Wassers am Vorgang heißt hingegen Hydrolyse.

Dieselbe findet zuweilen schon bei gew. Temp. statt, z. B. bei der Spaltung der Halogenverb. der Metalloide ($\text{PCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$), der Wismut- und Antimonsalze (s. diese); bei org. Verb. findet die Hydrolyse meistens erst bei höherer Temp. statt u. wird bei den einfacher konstituierten Verb. (z. B. bei den Äthern, Amiden, Estern) auch oft Verseifung genannt, da sie dem Vorgange bei der Seifenbild. (s. Glycerin) ähnlich verläuft.

Unter Beteiligung der Ionen des W. stattfindende Spaltung von Salzen, die aus einer schwachen Base u. einer starken Säure (oder umgekehrt) gebildet wurden, heißt hydrolytische Dissoz. (S. 62), da sie nach Entfernung der spaltenden Ursache (hier der Ionen des W.) wieder rückgängig gemacht werden kann.

W. kann bei vielen chem. Vorgängen als beschleunigender Katalysator auftreten (s. S. 8).

W. dient als Einheit bei der Best. des spez. Gew. fester u. flüssiger Stoffe, sowie bei der Best. der spez. Wärme aller Stoffe, da es die größte spez. Wärme besitzt (S. 31).

Leitet man den elekt. Strom durch angesäuertes W., so entwickeln sich in derselben Zeit am neg. Pole doppelt so viele Volume H-Gas, wie am pos. Pole Volume O-Gas (scheinbare Analyse des W., S. 102).

Bei 0° erstarrt W. kristallinisch (Eisbildung), wobei es sich ausdehnt; 1 Volum W. von 0° gibt 1,07 Volum Eis von 0° ; Eis hat also das spez. Gew. 0,93 u. schwimmt auf W. Eisblumen an Fenstern u. Schneeflocken bestehen aus regelmäßig gruppierten hexagonalen Kriställchen.

Die Ausdehnung des W. beim Gefrieren bringt große mech. Wirkungen in der Natur hervor, indem das zwischen Gesteine eindringende W. beim Gefrieren dieselben zersprengt; durch Wiederholung dieses Prozesses zerfallen große Felsmassen nach u. nach in kleine Bruchstücke u. verwittern dann rascher.

Eiserne Bomben, mit W. gefüllt u. dicht verschlossen, werden beim Abkühlen unter 0° durch Eisbild. zersprengt.

W. besitzt seine größte Dichte bei 4°C ; über u. unter 4° dehnt es sich wieder aus; W. von 9° hat dieselbe Dichte wie W. von 0° . Das Gewicht von 1 ccm W. bei 4°C dient als Gewichtseinheit u. heißt ein Gramm.

Die Ausnahme des W. vom Gesetze der Ausdehnung ist von Bedeutung in der Natur; wird nämlich die Oberfläche der Landseen u. Flüsse abgekühlt, so wird das W. an deren Oberfläche schwerer u. sinkt, während wärmeres, also leichteres W. an die Oberfläche kommt, bis nach u. nach die Temp. der ganzen Wassermasse 4° beträgt; findet nun noch weitere Abkühlung statt, so bleibt das kältere W. an der Oberfläche, u. nur dieses erstarrt zu Eis. Nähme die Dichte des W. bis 0° fortwährend zu, so würde die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt u. in Eis verwandelt; die Sommerwärme könnte diese Eismassen nicht auftauen.

W., welches Salze in Lösung enthält, gefriert erst unter 0° (S. 54) u. hat seine größte Dichte bei einer anderen Temp.; so liegt dieselbe z. B. beim Meerwasser unter 0° , aber dessen ungeheure Masse wird nie bis zum Gefrierpunkt abgekühlt.

Wenn W. aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so findet außer der Volumverminderung auch ein Verschwinden von Wärme statt (S. 49).

Mischt man 1 kg W. von 0° u. 1 kg W. von 80° , so erhält man 2 kg W. von 40° ; mischt man aber 1 kg Eis von 0° u. 1 kg

W. von 79°, so erhält man 2 kg W. von 0°; es ist also hier die Wärmemenge, welche im warmen W. war, verschwunden; die Schmelzwärme des W. beträgt daher 79 Kilogrammkalorien (S. 33).

Bei 100° unter einem Drucke von 760 mm (S. 54) verwandelt sich W. vollkommen in Dampf, bei sehr hoher Temp. zerfällt es (s. Dissoz., S. 99) in seine Elemente.

Auch schon bei gew. Temp. verdampfen W. u. Eis; dieser Übergang in Dampfform muß von Wärmebindung begleitet sein, u. die kühlere Temp. der Küstenländer rührt deshalb von der Verdunstung des Meeresw. her; infolge der Mitverdunstung von W. sind die aus wäss. Flüss. entwickelten Gase stets feucht (S. 51). W., welches Salze gelöst enthält, siedet erst bei über 100°.

Wasserdampf ist farblos u. durchsichtig; 1 Volum W. von 100° gibt 1696 Volume Wasserdampf von 100°; 1 Liter Wasserdampf wiegt bei 100° u. 760 mm Druck 0,59 g.

Beim Übergange von W. von 100° in Wasserdampf von 100° wird eine bedeutende Wärmemenge gebunden u. beim Verflüssigen des Wasserdampfes wieder frei.

1 kg Wasserdampf von 100° erwärmt beim Übergange in W. von 100° 5,36 kg. W. von 0° auf 100° oder 1 kg um 536°; die Verdampfungswärme des W. beträgt also 536 große Kalorien; ges. Dämpfe, d. h. solche, die nebst den sie bildenden Flüss. vorhanden sind, folgen nicht den Gasgesetzen (S. 21). Oberhalb 365° kann Wasserdampf durch keinen Druck mehr verflüss. werden; 365° ist seine kritische Temp., 194,6 Atm. sein krit. Druck (S. 79).

Kristallwasser heißt das in vielen Verb. durch Molekularattraktion (S. 125) chem. gebundene W., welches in bestimmter Beziehung zur betr. Kristallform steht.

Die Wassermenge, welche ein Salz bei gleicher Temp. zu seiner Kristallisation aufnimmt, ist stets gleich groß; bei versch. Temp. können sich viele Salze mit versch. Wassermengen vereinigen u. zeigen dann versch. Kristallformen; z. B. krist. Mangansulfat über 20° als $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ tetragonal, zwischen 7° u. 20° als $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ triklin, unter 6° als $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ monoklin.

Verwittern nennt man den Verlust von Kristallwasser, den manche Kristalle an trockener Luft erleiden; sie behalten dabei zuweilen ihre Form, werden aber glanzlos u. undurchsichtig, meistens jedoch zerfallen sie zu Pulver.

Konstitutionswasser, Halhydratwasser heißt derjenige Teil des Kristallwassers, welcher fester gebunden ist, u. dessen Abgabe die Eigensch. des betr. Stoffes mehr ändert, als die des übrigen Kristallw. (s. Magnesiumsulfat).

Hygroskopisch nennt man Salze, welche begierig W.

aus der Luft anziehen, so daß sie feucht werden, oder, wenn sie in W. sehr löslich sind, zerfließen.

Natürliches Wasser, wie es aus der Erde hervorkommt, ist nicht rein, sondern es löst von den Erdschichten, die es durchfließt, mehr oder weniger auf; außerdem enthält es Kohlendioxyd u. Luft; man unterscheidet es als hartes W., d. h. solches, welches viele Kalzium- u. Magnesiumsalze in Lös. hält, u. als weiches W., welches wenig feste Bestandteile enthält. Wegen der Bild. unlösl. Kalkseifen ist hartes W. zum Waschen nicht brauchbar (s. Seifen) u. Hülsenfrüchte kochen darin nicht weich, da ihre Eiweißstoffe mit den Kalksalzen unlösl., harte Verb. bilden. Beim Kochen des harten W. entweicht Kohlendioxyd, wodurch die als saure Karbonate gelösten Karbonate des Kalziums u. Magnesiums als neutrale Karbonate ausfallen (Kesselsteinbild.), während deren Sulfate gelöst bleiben; z. B. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Absolute oder Gesamthärte ist die Härte des W. vor dem Kochen, permanente oder bleibende Härte die nach dem Kochen, temporäre oder vorübergehende Härte die durch das Kochen verschwindende; man bestimmt die Härte durch Zusatz einer Seifenlös., deren Wirkungswert mit einem Kalksalze festgestellt ist; es bildet sich unlösl. Kalkseife, u. erst, wenn alle Kalzium- u. Magnesiumsalze gefällt sind, bildet sich ein bleibender Schaum. Man bemißt die Härte nach sog. Härtegraden; ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Gewtl. Kalziumoxyd, CaO, in 100000 Gewtl. W.

1. Regen- u. Schneewasser (Meteorwasser) ist fast rein; es enthält nur etwas Luft, Kohlendioxyd u. Ammoniumnitrat.

2. Brunnen- oder Grundwasser ist meistens hart, denn es löst mit Hilfe absorbierten Kohlendioxyds (CO_2) in reinem W. unlösl. Kalzium- u. Magnesiumkarbonat zu sauren Karbonaten, z. B. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; ferner enthält es meistens Gips (Kalziumsulfat) usw.

3. Flußwasser ist meistens weich, obgleich es zum größten Teile aus hartem W. entstanden ist; letzteres verliert nämlich während des Fließens das Kohlendioxyd u. folglich die Karbonate.

4. Mineralwässer sind natürliche Wässer, welche entweder größere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe enthalten oder höhere Temp. besitzen als gew. W.; man unterscheidet: Thermen; dieselben haben höhere Temp. als ihre Umgebung; Säuerlinge; dieselben enthalten besonders viel freie Kohlensäure; die alkalischen außerdem kohlensaures Natrium, die salinischen Kochsalz, die alkalisch-salinischen kohlensaures und schwefelsaures Natrium oder Kochsalz.

Bitterwässer; sie enthalten viel Magnesiumsalze.
 Schwefelwässer; sie enthalten Schwefelwasserstoff.
 Solen; sie enthalten Kochsalz, auch Brom- u. Jodsalze.
 Stahlwässer; dieselben enthalten Eisensalze.

5. Meerwasser unterscheidet sich von allen anderen Wässern durch seinen hohen Kochsalzgehalt, der durchschnittlich 2,7 Proz. beträgt, ferner enthält es Brom-, Jod-, Kalzium-, Magnesiumverb. usw., so daß sein Gehalt an festen Stoffen etwa 3,5 Proz. ausmacht.

6. Trinkwasser. Als solches wird nicht nur Quellw. verwendet, sondern auch W. aus Flüssen u. Seen; W. wird von beigemengten, unlösl. Stoffen gereinigt, indem man es durch mit von oben nach unten mit immer größerem Kies gefüllte Behälter leitet. Es darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und nur kleine Mengen von Chlor-, Salpetersäure-, Schwefelsäureverb., org. Verb. enthalten u. nicht zu hart sein. Trinkwasser ist nicht deshalb zu verwerfen, weil obige Verb. in ihm enthalten sind, sondern weil dieselben tierische Zersetzungsprodukte, welche direkt schwer nachweisbar sind, vermuten lassen. Reinigung durch Ozon s. S. 137.

Wasserstoffperoxyd. Hydroperoxyd, H_2O_2 , Struktur $HO\cdot OH$ oder vielleicht $H_2=O=O$. Vork. Zuweilen in sehr geringen Mengen in der Luft, im Regen, Schnee.

Bild. In geringen Mengen beim Verdunsten des Terpentins (Vorkommen in der Luft der Nadelholzwälder) u. anderer äth. Öle, bei langsamen Oxydationen (Wirkung der Rasenbleiche), bei Verbrennungen in Gegenwart von W., bei der Elektrolyse des W., beim Schütteln von Zinkstaub mit W. u. Luft: $Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$.

Darst. 1. Man trägt Bariumperkarbonat oder Bariumperoxyd in verd., kalte Schwefelsäure ein u. filtriert das ausgeschiedene Bariumsulfat ab. $BaC_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$; $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$.

Die so erhaltene verd. Lösung kann durch Verdampfen bei nicht über 70° konz. werden, bis sie 45 Proz. H_2O_2 enthält; um daraus wasserfreies H_2O_2 zu erhalten, entzieht man der Lös. durch Schütteln mit Ä. das H_2O_2 u. destilliert das nach dem Verdampfen des Ä. zurückbleibende H_2O_2 nochmals bei höchstens 20° im Vakuum.

2. Durch Auflösen von Natriumperoxyd in eiskaltem W. (bzw. in eiskalten verd. Säuren) erhält man eine verd. Lös. von H_2O_2 nebst Natriumhydroxyd (bzw. nebst den entspr. Na-Salzen): $Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$, die für viele Zwecke statt der reinen Lös. des H_2O_2 Anw. findet.

3. Ein Gemenge von Wasserdampf u. Sauerstoff wird sehr rasch (da sonst das gebildete H_2O_2 wieder zerfällt) über glühende feste Stoffe oder heiße Flammen (elekt. Lichtbogen) geleitet u.

abgekühlt, wodurch man eine verd. wäss. Lös. von H_2O_2 erhält, die wie bei Darst. 1. konz. wird.

Eigensch. Farb- u. geruchlose, bittere, sauer reagierende, dicke, ätzende, in W. leicht lösliche, an der Luft verdunstende, in dicker Schicht blaue Flüss. von 1,5 spez. Gew., bei starker Abkühlung zu bei -2° schmelz. Krist. erstarrend; enthält es Spuren von festen Stoffen (z. B. Staub), so beginnt es sich schon bei $+20^\circ$ langsam, bei stärkerem Erwärmen unter Aufbrausen, zuweilen unter Explosion, in $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ zu zersetzen; diesen Zerfall erzeugen auch geringe Mengen von feingepulvertem Platin, Gold, Silber, Manganperoxyd, Kohle, kolloide Lös. usw., wobei diese sich nicht verändern (Katalyse S. 8). In verd. Zustande ist es, namentlich bei Anwesenheit von etwas Säure, ziemlich beständig.

Es kommt in wäss., meist 3 Gew.-Proz. H_2O_2 enthaltender Lös. als Hydrogenium peroxydatum u. als Perhydrol, 30 Gew.-Proz. H_2O_2 enthaltend, in den Handel.

Es reagiert sauer u. ist eine schwache Säure, da es auch versch. in W. gelöste oder suspendierte Metallhydroxyde in ihm entspr. Verb. (z. B. BaO_2 , CaO_2 , ZnO_2) verwandelt.

Da diese Superoxyde mit verd. Säuren wieder H_2O_2 liefern u. in ihnen die Metalle sehr unwahrscheinlich vierwertig sind, so kommt denselben, bzw. dem H_2O_2 , jedenfalls die Struktur $\text{Ba}^=\text{O}=\text{O}$, bzw. $\text{H}_2^=\text{O}=\text{O}$ zu, d. h. ein O-Atom ist in diesen Verb. vierwertig.

Es wirkt kräftig oxydierend, da infolge seiner leichten Zersetzbarkeit nasz. O auftritt, bleicht daher viele Farbstoffe (Straußenfedern, Blondfärben dunkler Haare), verwandelt schwarzes Bleisulfid in weißes Bleisulfat (Regenerieren dunkel gewordener Ölgemälde), schweflige Säure in Schwefelsäure, arsenige Säure in Arsensäure usw.; fällt aus Bleiazetatlös. braunes Bleisuperoxyd (PbO_2), welches durch überschüssiges H_2O_2 in gelbes Bleioxyd übergeht (s. unten) u. oxydiert rote Chromsäurelös. zu blauer Überchromsäurelös.

Es wirkt auch kräftig reduzierend auf wenig beständige Oxyde u. Superoxyde sowie auf die sauerstoffreichen Verb. mancher Metalle, indem sich die in diesen Verb. lose gebundenen O-Atome mit dem einen lose gebundenen O-Atom der H_2O_2 zu freien O-Molekülen vereinigen.

Z. B. zersetzt es sich mit Ozon allmählich zu W. u. gew. Sauerstoff: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, Silberoxyd (Ag_2O) reduziert es zu schwarzem, pulvrigen Silber: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;

rotes Kaliumpermanganat (KMnO_4) führt es bei Gegenwart von Schwefelsäure (H_2SO_4) in fast farbloses Mangansulfat (MnSO_4) über: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$, Chlorkalk in Chlorkalzium: $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, Schwefelwasserstoff in Schwefel: $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$.

Erkenn. 1. An der Bläuung von Jodkaliumstärkelös. oder Guajakharzlös. sowie an der Entfärbung von Indigoblauölös.; diese Reaktionen treten langsam ein, hingegen sofort bei Gegenwart von Ferrosulfatlös.; Ozon, salpetrige Säure, Chlor geben diese Reaktionen sofort auch ohne Ferrosulfatlös.

2. An der Gelbfärbung einer Lös. von Titandioxyd (chem. Prozeß s. bei diesem) in verd. Schwefelsäure.

3. Die wässrige, rote Lös. von Chromsäure oxydiert es zu tiefblauer Überchromsäure (chem. Prozeß s. bei dieser), welche sich beim sofortigen Schütteln mit Äther in diesem löst, rasch aber wieder in Chromsäure u. O zerfällt.

2. Schwefel oder Sulfur.

Atomgewicht $32 = \text{S}$.

Gew. Schwefel. *Vork.* 1. Frei in großen Lagern oder mit erdigen Stoffen gemengt, in vulkanischen Gegenden, namentlich in Sizilien u. Louisiana, jedenfalls oft aus den dort auftretenden Gasen Schwefeldioxyd (SO_2) u. Schwefelwasserstoff (H_2S) entstanden: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Gebunden an Metalle in vielen Mineralien, z. B. als FeS_2 , PbS , ZnS , welche nach deren physik. Eigensch. als Blenden, Glanze u. Kiese unterschieden werden.

3. In Form schwefelsaurer Salze, namentlich als Kalziumsulfat (Gips, CaSO_4), welches mächtige Gebirgslager bildet.

4. Gebunden an andere Elemente in Tieren u. Pflanzen in geringer Menge, besonders in den Eiweißstoffen, in der Galle, in manchen Algen u. Bakterien.

Darst. 1. In Sizilien durch Ausschmelzen von den erdigen Beimengungen größtenteils befreit, kommt er in unregelmäßigen Brocken als Rohschwefel in den Handel.

Rohschwefel wird dann behufs Reinigung in Kesseln erhitzt u. der entweichende Schwefeldampf in großen gemauerten Räumen verdichtet (Sublimation S. 69).

Geschieht dieser Vorgang langsam, so steigt die Temp. in den Räumen nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels u. der sich verdichtende Schwefeldampf fällt als

feines, kristallin. Pulver, Schwefelblumen, Flores Sulfuris, *Sulfur sublimatum, aus.

Sublimierter Schwefel enthält stets anhaftende schweflige Säure bzw. Schwefelsäure, oft auch Schwefelarsen, welche durch Behandeln mit verd. Ammoniaklösung u. nachheriges Auswaschen entfernt werden (*Sulfur depuratum, Flores Sulfuris loti).

Geschieht dieser Vorgang rasch oder werden die Räume nicht gekühlt, so erwärmen sie sich bald so stark, daß der sich verdichtende Schwefel schmilzt; er wird dann in Holzformen gegossen u. bildet so den Stangenschwefel, Sulfur citrinum, welcher auf dem Bruche kristallinisch ist.

2. In Louisiana durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die Schwefellager u. Heben des geschmolzenen Schwefels mit Druckluft durch eiserne Röhren an die Erdoberfläche, worauf man den Schwefel in riesigen Holzkisten erkalten läßt u. in Würfel schneidet; dieser Schwefel ist nahezu chem. rein.

3. Bei der Sodafabrikation nach LEBLANC erhält man viel Schwefelkalzium CaS , als Nebenprodukt, woraus der Schwefel nach versch. Methoden wiedergewonnen wird (s. Soda).

4. Die zum Reinigen des Leuchtgases gebrauchte Masse, die sog. Gasreinigungsmasse (s. diese), enthält nach ihrer Verwendung den Schwefel der Steinkohlen, der daraus durch ein umständliches Verfahren gewonnen werden kann.

5. Durch Erhitzen von Eisenkies bei Luftabschluß: $3\text{FeS}_2 = \text{S}_2 + \text{Fe}_3\text{S}_4$, oder beschränktem Luftzutritt: $2\text{FeS}_2 + 5\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{S}$.

Eigensch. Gelber, spröder, kristallinischer, geschmackloser u. geruchloser, durch Reiben elekt. werdender Stoff; unl. in W., etwas löslich in Wg. u. Ä., leichtl. in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in fetten u. äth. Ölen.

Bei 114° schmilzt er zu einer hellgelben, dünnen Flüss., bei 160° wird er braun u. zähflüssig, bei 230° dunkelbraun u. so dickflüssig, daß er kaum mehr fließt; bei noch stärkerem Erhitzen wird er wieder dünnflüssiger, aber nicht heller; bei 448° beginnt er zu sieden u. bildet einen bräunlichgelben Dampf.

An der Luft oder in O auf 260° erhitzt, entzündet er sich u. verbrennt zu stechend riechendem Schwefeldioxydgas (SO_2); nächst O hat er die größte Affinität zu den anderen Elementen u. vereinigt sich mit diesen (außer mit Fluor, Argon, Helium, Neon, Krypton, Xenon) oft in mehreren Verhältnissen; die Verb. des Schwefels entsprechen meist in der Zusammensetzung denen des O, u. heißen Sulfide.

Metallsulfide, welche mehr wie ein Schwefelatom im Mol. enthalten, heißen Polysulfide (S. 150).

Mit den Halogenen (S. 159) bildet Schwefel Schwefelmonohalide, z. B. Schwefelchlorid, S_2Cl_2 , Schwefelbromid, S_2Br_2 ,

welche bei weiterer Einw. der Halogene höhere Schwefelhalide, z. B. Schwefeldichlorid, SCl_2 , u. Schwefeltetrachlorid, u. SCl_4 , bilden können, die unbeständig sind. Von W. werden die Schwefelhalide zersetzt; S_2Cl_2 löst etwa 70 Proz. Schwefel u. dient daher zum Schwefeln (Vulkanisieren) des Kautschuks.

Läßt man bei 114° geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so scheidet er sich in biegsamen, bei 120° schmelz. monoklinen Prismen vom spez. Gew. 1,96 ab, welche bald trübe u. spröde werden u. dann nur aus rhombischen Oktaedern bestehen.

Natürlicher Schwefel krist. stets in rhomb. Oktaedern vom spez. Gew. 2,07 u. auch aus überschmolzenem Schwefel (S. 69) scheiden sich diese bei 90° ab; beide dimorphe Formen des Schwefels (S. 68) scheiden sich aus ihren Lös. in Schwefelkohlenstoff, nach dem Verdunsten desselben, stets als rhomb. Oktaeder ab.

Erkenn. 1. Schwefel schmilzt beim Erhitzen u. verflüchtigt sich; er verbrennt dabei an der Luft mit blauer Flamme zu charakt. riechendem Schwefeldioxydgas, SO_2 .

2. Alle Schwefelverb. liefern mit Soda auf Kohle geglüht Schwefelnatrium (Hepar), erkennbar daran, daß die geglühte Masse mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, oder mit W. befeuchtet auf einer Silbermünze einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber verursacht (sog. Heparreaktion).

3. Nachweis durch die Elementaranalyse (s. diese).

Plastischer Schwefel. Gießt man über 230° erhitzten Schwefel langsam in kaltes W., so erhält man eine allotrope Modif., den amorphen, braungelben, durchsichtigen plastischen Schwefel, vom spez. Gew. 1,95, der allmählich erstarrt, indem er in rhomb. Schwefel übergeht.

Plastischer Schwefel ist ein Gemenge zweier amorpher Schwefelmodif., von denen die eine braune sich in Schwefelkohlenstoff löst, während die andere als gelbes, amorphes Pulver zurückbleibt. Schwefelblumen sind ein Gemisch von in Schwefelkohlenstoff unl. amorphen u. von gew. rhombischem Schwefel.

Schwefelmilch. Lac Sulfuris, *Sulfur praecipitatum, eine weitere allotrope, amorphe Modif., entsteht, wenn Schwefel aus wässriger Lös. der Metallpolysulfide durch Zusatz von Säuren freigemacht wird, z. B. $\text{K}_2\text{S}_5 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{S}$ (fügt man dagegen eine Metallpolysulfidlös. zu überschüssiger Säure, so scheidet sich Wasserstoffpersulfid, S. 150, ab). Diese Modif. gibt bei ihrer Abscheidung der betr. Flüss. ein milchiges Aussehen u. bildet ein feines, weißgraues Pulver, allmählich wieder in rhomb. Schwefel übergehend; sie ist löslich in Schwefel-

kohlenstoff, aus dem sie sich beim Verdunsten desselben, ebenfalls in rhomb. Oktaedern abscheidet (S. 147).

Die Existenz der versch. Schwefelallotropien erklärt sich dadurch, daß die Mol. derselben aus einer versch. Anzahl von Atomen bestehen (s. auch Dissoz. u. S. 16).

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff, H_2S . *Wasserstoffpersulfid*, H_2S_2 .

Schwefelwasserstoff. Wasserstoffsulfid, H_2S .

Vork. In geringer Menge in den Vulkangasen, in vielen Eruptivgesteinen, in den Schwefelwässern u. überall, wo schwefelhaltige, org. Stoffe faulen (giftiges Kloakengas); ferner in den Darmgasen, pathologisch im Harn.

Bild. 1. Durch Erhitzen von Schwefel oder manchen Schwefelmetallen im H-Strome, z. B. $Ag_2S + 2H = 2Ag + H_2S$.

2. Durch Einw. von nasz. H (z. B. von $Zn + H_2SO_4$) auf gelöstes Schwefeldioxyd: $SO_2 + 6H = 2H_2O + H_2S$.

Darst. Durch Einw. verd. Salz- oder Schwefelsäure auf Metallsulfide, namentlich Ferro- oder Antimonsulfid: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$. $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$.

Eigensch. Giftiges, bei Rotglut in $H_2 + S$ zerfallendes, wie faule Eier (es ist in diesen enthalten) riechendes Gas, 1,18 mal schwerer als Luft, entzündet zu Schwefeldioxyd u. W. verbrennend: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$; fehlt es hierbei an O, so scheidet sich Schwefel ab: $2H_2S + 4O = 2H_2O + SO_2 + S$. Bei -62° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüss., welche chem. sehr indifferent ist u. bei -85° kristallinisch erstarrt (S. 79). 1 Volum W. von 15° löst 3,2 Volum H_2S , die Lös. (Aqua hydrosulfurata) ist eine schwache Säure (S. 119), deren Salze die Sulfide (S. 149) sind.

Die sauren Sulfide, z. B. $NaHS$, reagieren in wäss. Lös. neutral, da das HS' -Ion so wenig dissoziiert, daß die saure Reaktion des H' -Ions nicht wahrnehmbar wird, dagegen reagieren neutrale Sulfide alkalisch, da infolge hydrol. Dissoz. (S. 62) Hydroxylionen OH' entstehen, z. B. $Na_2S + HOH = Na' + HS' + Na' + OH'$.

Schwefelwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, daher wird er in wäss. Lös. durch manche sauerstoffreiche Verb., wie Chromsäure, Salpetersäure usw., ferner durch den Luftsauerstoff, unter Abscheidung von Schwefel zu W. oxydiert: $H_2S + O = H_2O + S$; starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, Bleisuperoxyd, können das Gas entzünden u. gemischt mit Sauerstoff explodiert es

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

Die meisten Metalle zersetzen erhitzt das Gas beim Überleiten unter Bild. von Sulfiden (S. 148) u. Freiwerden von H., die Metalloxyde unter Bild. von Sulfiden u. W.; manche Metalle, Metalloxyde u. viele Schwermetallsalze zersetzen H_2S -Gas schon in der Kälte, weshalb sich Silber, Kupfer, Bleiweiß usw. schon an der Luft schwärzen, da diese kleine Mengen H_2S enthält; z. B. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}$. $\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. In den wäss. Lös. der Metallsalze finden diese Reaktionen schon in der Kälte u. sehr rasch statt.

Wegen dieses Verhaltens ist H_2S , sowie dessen wäss. Lös., ein wichtiges Reagenz u. Scheidungsmittel für die Metalle in deren gelösten Verb., da diese dadurch in 3 Gruppen von Sulfiden getrennt werden können, nämlich in

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

Man kann dieses Verhalten bei der chem. Analyse zur Trennung der Metalle in die 3 Gruppen benutzen, indem man in die, vorher mit einer Säure versetzte, auf Metallsalze zu prüfende Lös. H_2S einleitet, worauf die Metalle der ersten Gruppe ausfallen; trennt man nun die gefällten Sulfide durch Filtration u. neutralisiert das Filtrat, so lassen sich hieraus die Sulfide der zweiten Gruppe fällen, während die der dritten Gruppe in Lös. bleiben. Die einzelnen Sulfide einer jeden Gruppe werden dann durch spezielle Reaktionen nachgewiesen.

Viele Sulfide besitzen eine charakt. Färbung, so daß H_2S nicht bloß als Scheidungsmittel der Metalle in 3 Gruppen, sondern auch zur Erkennung für einzelne Metalle dient. Z. B. fällt er aus Antimonverb. orangerotes Schwefelantimon, aus Arsenverb. gelbes Schwefelarsen, aus Zinkverb. weißes Zinksulfid, aus Manganverb. fleischfarbenes Mangansulfid, aus Eisen schwarzes Ferrosulfid, z. B. $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$; da aber Mangan- u. Ferro- u. Zinksulfid in Säuren lösl. sind, so fällt H_2S dieselben erst, wenn die frei werdende Säure neutralisiert wird.

Erkenn. 1. Sulfide entwickeln mit Säuren H_2S -Gas, das durch seinen Geruch u. die Schwärzung (PbS), welche mit Bleisalzlös. getränktes Papier darin erleidet, erkannt wird.

2. Nitroprussidnatrium färbt Sulfidlös. violett, Lös. von H_2S erst bei Gegenwart von Alkalilauge.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_x , wobei $x = 2, 3, 4, 5$ sein kann, entsteht, wenn man die wässrige Lös. eines Polysulfids in verd. überschüssige Salzsäure tropft, z. B. $CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$ (S. 147). Es bildet eine dicke, gelbe, übelriechende Flüss., bleicht organische Farbstoffe, zerfällt beim Stehen allmählich, rascher beim Erhitzen, in $H_2S + S_x$; meist hat es die Zusammensetzung H_2S_4 , welches sich aus den zuerst entstehenden, unbesändigen Wasserstoffpolysulfiden bildet, z. B. $4H_2S_4 = 3H_2S_6 + H_2S$, $4H_2S_2 = H_2S_6 + 3H_2S$, $4H_2S_3 = 2H_2S_6 + 2H_2S$.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Schwefelsesquioxid, S_2O_3 .	Unterschweflige Säure, $H_2S_2O_4$.
Schwefeldioxyd, SO_2 .	{ Schweflige Säure, H_2SO_3 .
	{ Dischweflige Säure, $H_2S_2O_5$.
Schwefeltrioxyd, SO_3 .	{ Schwefelsäure, H_2SO_4 .
	{ Dischwefelsäure, $H_2S_2O_7$.
Schwefelheptoxyd, S_2O_7 .	Überschwefelsäure, $H_2S_2O_8$.
Oxyschwefelsäure, H_2SO_5 .	Trithionsäure, $H_2S_3O_6$.
Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_6$.	Tetrathionsäure, $H_2S_4O_8$.
Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.	Pentathionsäure, $H_2S_5O_{10}$.

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

Nur Schwefelsäure u. Dischwefelsäure sind rein darstellbar, die anderen Säuren sind nur in wäss. Lös. oder in ihren Salzen bekannt; die vier Säuren mit 6 O-Atomen heißen Polythionsäuren (*πολύς* viel, *θεῖον* Schwefel).

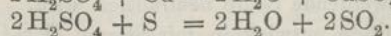
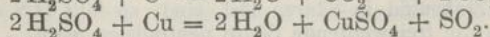
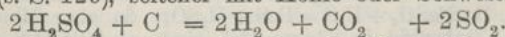
Nur Schwefelsäure, Di- u. Oxyschwefelsäure, sowie deren Salze werden aus saurer Lös. durch Bariumsalzlös. gefällt (S. 153).

Schwefelsesquioxid, S_2O_3 (s. Schwefeltrioxyd, S. 153), u. durch dunkle elekt. Entladung (S. 100) aus $2SO_2 + 3O$ erhaltenes Schwefelheptoxyd, S_2O_7 , sind nicht die wahren Säureanhydride der betr. Säuren, da sie mit W. in Schwefelsäure u. Schwefel, bzw. O, zerfallen: $S_2O_7 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O$.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

Vork. In den Vulkangasen; in der Luft überall, wo viele Steinkohlen verbrannt werden.

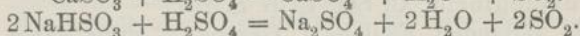
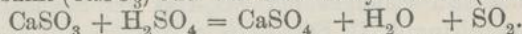
Darst. 1. Durch Erhitzen von konz. Schwefelsäure mit Kupfer (s. S. 129), seltener mit Kohle oder Schwefel:



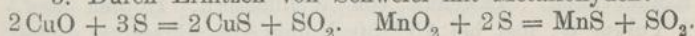
Kohle oder Schwefel entziehen der heißen Schwefelsäure O, wobei dieselbe in $H_2O + SO_2$ zerfällt; konz. heiße Schwefelsäure gibt mit Metallen SO_2 , da der aus ihr freiwerdende H der noch

unzersetzten, heißen Schwefelsäure O entzieht: $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; daher können Kupfer u. andere Metalle, die sich nur in heißer Schwefelsäure lösen, mit derselben keinen H entwickeln.

2. Durch Einw. von Schwefelsäure auf billige Sulfite, wie Kalziumsulfit (CaSO_3) oder auf Natriumhydrosulfid (NaHSO_3):



3. Durch Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden:



4. Im großen durch Verbrennen von Schwefel, häufiger durch Rösten von Schwefelerzen, namentlich von Schwefelkies (S. 146): $2\text{FeS}_2 + 11\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$, sowie der schwefelhaltigen Gasreinigungsmasse (S. 146) u. Leblancsoda-rückstände (s. Soda) bei Luftzutritt.

Eigensch. Stechend riechendes, neutrales Gas, 2,21 mal schwerer wie Luft, bei -8° (S. 79) oder bei gew. Temp. unter 3 Atm. Druck zu einer farblosen Flüss. verdichtbar, die in eisernen Flaschen in den Handel kommt u. bei -76° zu weißen Krist. erstarrt.

Es ist nicht brennbar u. unterhält nicht die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, aber manche Metalloxyde verbinden sich damit unter Feuererscheinung, z. B. braunes Bleidioxid zu weißem Bleisulfat: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$.

Es entfärbt die meisten Pflanzenfarbstoffe bei Gegenwart von W.; dies beruht nicht immer auf einer Zerstörung der Farbstoffe durch Reduktion desselben, sondern oft auf einer Vereinigung der entstehenden schwefligen Säure, H_2SO_3 , mit den Farbstoffen; diese Verb. sind oft unbeständig u. werden dann durch Erwärmen, Basen, Säuren usw. wieder zersetzt, so daß die Farbe zuweilen wieder erscheint (Anw. von brennendem Schwefel, bzw. SO_2 , zum Entfärben von Obst- u. Weinflecken, Bleichen von Wolle, Seide usw.; tierische Faser wird von Chlor nicht so vollkommen entfärbt, wie von SO_2).

Es besitzt ziemlich große Verwandtschaft zum O, weshalb es ihn vielen sauerstoffhaltigen Verb., wie Chromsäure, Jodsäure (S. 152) usw. entzieht; es ist also ein kräftiges Reduktionsmittel; mit freiem O vereinigt es sich nur bei Gegenwart von Platinschwamm usw. (S. 153); anderseits kann es aber selbst durch stärkere Reduktionsmittel (H_2S , brennendes Magnesium) wieder zu Schwefel reduziert werden (S. 149).

Da es Halogene (S. 159) in wäss. Lös. in Schwefelsäure überführen: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$, so benutzt man es, um aus durch Chlor gebleichten Gegenständen den schädlichen Überschuß desselben zu entfernen; anderseits verbindet sich Chlorgas mit SO_2 -Gas im Sonnenlichte zu Sulfurylchlorid, $\text{Cl SO}_2 \text{Cl}$ (s. S. 157).

Es verhindert Fäulnis u. Gärung u. dient daher zum Konservieren (Schwefeln von Weinfässern, Hopfen usw.). 1 Volum W. löst bei 15° 50 Volum des Gases (s. unten).

Erkenn. Hält man in Schwefeldioxydgas mit Jodsäurelös. u. Stärkekleister getränktes Papier, so wird dasselbe gebläut, da Jod frei wird (S. 137.1): $2\text{HJO}_3 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{J} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$; überschüssiges SO_2 entfärbt das Papier, da es das freie J in HJ überführt: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$.

Schweflige Säure, H_2SO_3 oder $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$. Die wäss. Lösung des Schwefeldioxyds reagiert sauer u. kann als gelöste schweflige Säure gelten, obwohl man diese nicht isolieren kann, da sie beim Abdampfen wieder in $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ zerfällt; kühlt man die Lös. auf -5° ab, so scheiden sich Krist. der Formel $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ ab; beim Stehen an der Luft wird die Lös. allmählich zu Schwefelsäure oxydiert.

Spuren von Wg. oder Stannochlorid verzögern die Oxydation, Spuren von Kuprisulfat beschleunigen sie. (Beispiele beschleunigend u. verzögernd wirkender Katalysatoren, S. 94).

Schwefligsaure Salze oder Sulfite entstehen durch Neutralisieren der wäss. Lös. des Schwefeldioxyds mit Basen u. Abdampfen, z. B. $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; dieselben oxydieren sich in wäss. Lös. beim Stehen an der Luft zu schwefelsauren Salzen. Säuren zersetzen die Sulfite leicht, die frei werdende schweflige Säure zerfällt hierbei sofort zu W. u. entweichendes Schwefeldioxydgas: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$.

Über Sulfite, die sich außer von der schwefligen Säure $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$ von der isomeren $\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ ableiten s. Taurin.

Erkenn. Man macht aus Sulfiten durch Zusatz einer Säure SO_2 -Gas frei, das man dann mit Jodsäure nachweist.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Darst. 1. Im großen durch das sog. Kontaktverfahren, d. h. Leiten von wasserfreiem, reinem Schwefeldioxyd nebst überschüssigem Sauerstoff (oder Luft) über auf etwa 450° erhitztes, zwischen Asbest fein verteiltes Platin (Platin-

asbest), oder über erhitztes Chrom- oder Eisenoxyd, welche Stoffe als Kontaktsubstanzen wirken. Die Temp. von 450° darf nicht überschritten werden, da mit steigender Temp. immer mehr des entstandenen SO_3 wieder in $\text{SO}_2 + \text{O}$ zerfällt.

2. Durch Erhitzen rauchender Schwefelsäure, wobei das in dieser gelöst enthaltene SO_3 entweicht (S. 156).

3. Durch Glühen von Ferrosulfat (S. 156) oder Natriumpyrosulfat (S. 158): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Die bei diesen drei Darstellungsmethoden entweichenden Dämpfe werden durch Abkühlung verdichtet.

Eigensch. Neutrale, durchsichtige, eisähnliche kristallinische Massen, bei 18° schmelzend; von selbst, rascher durch Spuren von W., geht es in undurchsichtige, seidenglänzende, asbestartige fasrige Krist. über, welche erst bei 40° schmelzen u. das Handelsprodukt bilden. An der Luft raucht es, da es schon bei gew. Temp. etwas flüchtig ist u. sein Dampf W. anzieht, wodurch es in Schwefelsäure übergeht, die sich zu sichtbaren Bläschen verdichtet; in W. löst es sich unter Erhitzen zu Schwefelsäure: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, mit vielen Stoffen verbindet es sich unter Feuererscheinung, viele org. Stoffe verkohlt es wie Schwefelsäure, Schwefel löst es unter Bildung von blauem Schwefelsesquioxid, S_2O_3 (S. 150).

Schwefelsäure, H_2SO_4 oder $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OH}$. *Vork.* Frei in sehr geringer Menge in einigen vulkanischen Quellen, ferner in der Luft dort, wo Steinkohlen gebrannt werden; gebunden in größter Menge in ihren Salzen, den Sulfaten, von denen Kalziumsulfat, CaSO_4 , als Gips oft Gebirgsschichten bildet, ferner als Bariumsulfat, BaSO_4 , u. Strontiumsulfat, SrSO_4 ; auch Tiere u. Pflanzen enthalten Sulfate.

Bild. 1. Durch Einleiten von SO_2 in heiße, konz. Salpetersäure: $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$.

2. Durch Oxydation der wäss. Lös. von schwefliger Säure, H_2SO_3 , die langsam beim Stehen an der Luft, rascher durch Oxydationsmittel erfolgt.

3. Durch Kochen von Schwefel (oder Sulfiden) mit konz. Salpetersäure: $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$.

Darst. 1. Nach dem Kontaktverfahren (S. 153) hergestelltes Schwefeltrioxid kommt in konz. Schwefelsäure gelöst entweder flüss. als rauchende Schwefelsäure oder fest als Dischwefelsäure in den Handel, aus welchen Produkten man mit W. erst beim Verbrauch Schwefelsäure von der

gewünschten Stärke herstellt; infolgedessen nimmt die bisher gebräuchliche, nachstehende Darst. bedeutend ab.

2. Nach dem Bleikammerv Verfahren, d. h. durch Oxydation von Schwefeldioxyd mit Salpetersäure oder deren Zersetzungsprodukten unter Zufuhr von W. u. Luft in mit Blei bekleideten Räumen (Bleikammern).

Schwefeldioxyd wird bei Gegenwart von W., bzw. Wasserdampf, durch Luftsauerstoff nur langsam zu Schwefelsäure oxydiert; dies geschieht aber schnell, wenn Kontaktsubstanzen zugegen sind, oder Verb., welche leicht O abgeben; solche Verb. sind Salpetersäure (HNO_3) u. Stickstoffdioxyd (NO_2), welche dabei zu Stickstoffoxyd (NO) reduziert werden.

Schwefeldioxyd wird dargestellt durch Rösten von Leblancsodarückständen (s. Soda), Gasreinigungsmasse (S. 146) oder Schwefelerzen, namentlich aus Eisenkies (Pyrit, FeS_2), Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), welche dabei in Oxyde übergehen, z. B. $2\text{FeS}_2 + 11\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$.

Die Salpetersäure wird aus einer Mischung von $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, die in Tiegeln in den Röstofen gestellt wird, entwickelt u. entweicht mit dem Schwefeldioxyd in die Bleikammern.

Die so erhaltene Säure (Kammersäure) enthält etwa 60 Proz. Schwefelsäure u. wird durch Abdampfen zuerst in Bleipfannen auf etwa 80 Proz. konzentriert (Pfannensäure); da eine stärkere heiße Schwefelsäure Blei angreift, erfolgt das weitere Abdampfen auf 92—94 Proz. (Rohe Schwefelsäure) in Porzellan-, Glas- oder Platingefäßen.

Theoretisch finden in den Bleikammern folgende chem. Vorgänge statt: a. Das Schwefeldioxydgas wird durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, wobei Stickoxydgas entsteht: $3\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$.

Fehlt es in den Bleikammern an W., so scheidet sich Nitrosylschwefelsäure in weißen Krist., den Bleikammerkrist., ab, die durch W. wieder zerfallen (S. 155).

b. Ein Teil des Stickstoffoxyds (NO) wird durch den Luftsauerstoff u. Wasserdampf in Salpetersäure verwandelt, welche abermals eine neue Menge Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure nach Prozeß a. oxydiert: $2\text{NO} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$.

c. Ein anderer Teil des Stickstoffoxyds verbindet sich mit dem O der zugeführten Luft zu Stickstoffdioxyd (NO_2), welches bei Gegenwart von Wasserdampf ebenfalls Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 =$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$; das entstandene Stickstoffoxyd unterliegt aufs neue den Umwandlungen in HNO_3 oder NO_2 nach b. u. c.

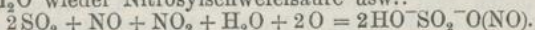
Praktisch sind die chem. Vorgänge in den Bleikammern viel verwickelter u. noch nicht ganz aufgeklärt.

Es scheint neben dem vorerwähnten Prozeß namentlich noch folgender in den Bleikammern stattzufinden:

a. Zuerst entsteht Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure, s. S. 157): $2\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}(\text{NO})$.

b. Nitrosylschwefelsäure ist nur bei gewissen Konz. u. Temp. beständig u. wird daher durch W. oder verd. Schwefelsäure sofort zersetzt: $2\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH} + \text{NO} + \text{NO}_2$.

c. Hierauf entsteht aus den Zersetzungsprodukten von b. mit $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wieder Nitrosylschwefelsäure usw.:



Wären bei diesen chem. Kreisprozessen Verluste vermeidbar, so könnte man mit kleinen Salpetersäuremengen beliebige Mengen Schwefelsäure erzeugen.

Da aber durch Verwendung von Luft neben 1 Volum O 4 Volume N eingeführt werden, so werden die Gase zu sehr verdünnt u. muß der N aus den Kammern entfernt werden, wobei derselbe einen Teil der Stickstoffoxyde mit sich fortführt, welche jedoch wieder nutzbar gemacht werden, indem man die Gase (bevor sie in den Schornstein gelangen, der den Luftzug unterhält) durch den GAY-LUSSAC-Turm strömen läßt, in welchem über Koks starke Schwefelsäure tropft, in der sich die Oxyde des Stickstoffs zu Nitrosylschwefelsäure lösen: $2\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{NO} = 2\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$; diese nitrose Säure genannte Lös. läßt man im Gloverturm, der ebenfalls mit Koks gefüllt ist u. sich vor den Bleikammern befindet, herabtropfen; das hier einströmende Schwefeldioxyd entzieht der nitrosen Säure die Stickstoffoxyde u. führt sie wieder mit in die Bleikammern.

Rohe oder englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum, Vitriolöl, Oleum, enthält 91—94 Proz. Schwefelsäure, bei 1,830—1,837 spez. Gew., ferner Verunreinigungen, wie Blei, Oxyde des Stickstoffs u. stets auch Arsenspuren.

Reine Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. rectificatum, wird durch Dest. roher Schwefelsäure erhalten; hierbei destilliert verd. H_2SO_4 , bis der Siedepunkt auf 330° gestiegen ist, worauf eine reine H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,836—1,840 destilliert, welche noch 1,5 Proz. W. enthält (S. 55).

*Acid. sulfuric. dilutum besteht aus 1 T. H_2SO_4 u. 5 T. W.

Wasserfreie Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat genannt, erhält man beim Abkühlen der konz. Schwefelsäure auf -35°, oder leichter, indem man die entspr. Menge SO_3 in H_2SO_4 auflöst. Sie bildet Krist. vom spez. Gew. 1,837, bei 10° schmelz.; sie läßt sich nicht unzersetzt destillieren; beim Erhitzen entweicht erst Schwefeltrioxyd u. bei 330° destilliert wieder eine 98,5 proz. Schwefelsäure (s. oben).

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, Acid. sulfuric. fumans, ist eine Lös. von Schwefeltrioxyd in konz. Schwefelsäure u. wird so gewonnen, wobei man Produkte mit 20—30 Proz. SO_3 herstellen kann.

Sie ist eine dicke, an der Luft rauchende (S. 153) Flüss. von noch energischeren chem. Eigensch., wie die gew. Schwefelsäure, die einerseits zur Darst. von Schwefeltrioxyd, anderseits durch Verdünnen mit W. zur Darst. von Schwefelsäure versch. Konz. dienen.

Früher ausschließlich, jetzt nur noch vereinzelt, wird sie dargestellt durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol (Ferrosulfat). Beim Rösten geht Ferrosulfat in Ferrioxyd u. Ferrisulfat über: $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, das bei Rotglut zerfällt: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$; das abdest. SO_3 wird in etwas W. oder Schwefelsäure aufgefangen; das zurückbleibende Eisenoxyd heißt Kolkothar, Caput mortuum, Englischrot, Pariserrot.

Eigensch. Schwefelsäure des Handels ist eine dicke, farblose Flüss., oft durch org. Staub (der darin verkohlt) braun gefärbt; sie hat sehr große chem. Verwandtschaft zum W., weshalb sie dieses begierig feuchten Gasen entzieht (Anw. zum Trocknen von Gasen u. Füllen von Exsikkatoren); sie mischt sich daher mit W. unter starker Erhitzung, weshalb man beim Mischen stets die Schwefelsäure zum W., u. zwar im dünnen Strahle gießen muß, da sonst gefährliches Spritzen erfolgt; ferner entzieht sie vielen org. Verb. H u. O im Verhältnisse des Wassers, worauf z. B. ihre verkohlende Wirkung auf Zucker, Holz, Papier usw. beruht.

Leitet man ihre Dämpfe über rotglühende poröse Stoffe (Ziegelsteine, Bimstein), so zerfällt sie in $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Schwefelsäure ist eine starke, zweibasische Säure, bildet also saure u. neutrale Salze, u. scheidet bei höherer Temp. die meisten anderen Säuren aus deren Salzen ab.

Die meisten Metalle lösen sich in kalter, verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von H, in heißer, konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2 (s. S. 151) zu schwefelsauren Salzen, nur Blei, Platin, Gold u. einige seltene Metalle werden fast nicht angegriffen. Durch nasz. H. (Erhitzen mit Zink) wird konz. Schwefelsäure bis zu Schwefelwasserstoff reduziert: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$.

Chlorderivate der Schwefelsäure sind die Chlorsulfonsäure (Sulfurylhydroxychlorid), $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{Cl}$, durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure entstehend: $\text{PCl}_5 +$

$3\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH} = 3\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl} + \text{HPO}_3 + 2\text{HCl}$, u. das Sulfurylchlorid (Schwefelsäurechlorid) $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$ (S. 152); beide sind rauchende Flüss., die durch W. zersetzt werden in $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Schwefelsäure kann leicht mit vielen org. Verb. derart reagieren, daß in dieselben ihr einw. Radikal $\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ eintritt, welches Sulfonsäure heißt u. auch als Säurerest der frei nicht bekannten unsymmetrischen schwefligen Säure betrachtet werden kann; auch versch. anorg. Verb. derselben sind bekannt, z. B. außer Nitrosulfonsäure $\text{ONO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ (s. S. 155) die Nitrososulfonsäure $\text{ON}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ usw., ferner kennt man Derivate des Ammoniaks (H_3N), z. B. Amidosulfonsäure $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, Imidosulfonsäure $\text{HN}(\text{SO}_2\cdot\text{OH})_2$, Nitrilosulfonsäure $\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{OH})_3$ usw.

Schwefelsaure Salze oder Sulfate erhält man entweder durch Lösen der betr. Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde in der entspr. Menge Schwefelsäure, Abdampfen usw., ferner durch Oxydation der Metallsulfide u. Metallsulfite beim Liegenlassen an feuchter Luft oder durch mäßiges Glühen derselben an der Luft; so wird z. B. Kupfer- u. Eisensulfat im großen dargestellt: $\text{CuS} + 4\text{O} = \text{CuSO}_4$.

Die Sulfate der Alkali- u. Erdalkalimetalle sowie des Bleis werden beim starken Erhitzen nicht verändert, die anderen zerfallen hierbei in Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd u. Metall (oder Metalloxyd) u. Sauerstoff.

Erkenn. 1. Schwefelsäure u. die lösl. Sulfate fallen aus Barium- oder Bleisalzlös. weißes Bariumsulfat (BaSO_4) oder Bleisulfat (PbSO_4), beide unlösl. in Säuren.

2. Unlösl. Sulfate werden durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in lösl. Natriumsulfat übergeführt, in dessen wäss., angesauerter Lös. man dann die Schwefelsäure nachweist.

Oxyschwefelsäure, H_2SO_5 oder $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$, Caro'sche Säure, entsteht beim Mischen von eiskalter, konz. Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, Persulfaten, Natrium- oder Bariumsuperoxyd u. dient als starkes Oxydationsmittel.

Unterschweflige Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, entsteht als Zinksalz durch Einwirkung von Zink auf wäss., schweflige Säure: $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Zn}(\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; sie ist nur in wäss. Lös. bekannt, welche gelb ist, sich leicht zersetzt, stark reduziert u. bleicht, sowie in ihren Salzen, die in der Indigofärberei als Reduktionsmittel dient.

Diese Säure heißt oft auch hydroschweflige Säure u. ihre Salze dann Hydrosulfite, welche Benennung aber den sauren Sulfiten zukommt, z. B. heißt NaHSO_3 Natriumhydrosulfit.

Dischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Pyroschwefelsäure, wird durch Einleiten der entspr. Menge von SO_3 in konz. Schwefelsäure als Handelsprodukt dargestellt u. scheidet sich auch beim Abkühlen von rauchender Schwefelsäure ab, so daß man in dieser die Anwesenheit gelöster

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ annehmen kann. Sie bildet bei 35° schm., stark rauchende Krist., beim Erhitzen wieder in $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zerfallend: ihre Salze werden durch Erhitzen der primären Sulfate erhalten, z. B. $2\text{KHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ u. zerfallen bei weiterem Erhitzen in $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Überschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, nur gelöst in Schwefelsäure oder in ihren Salzen bekannt, entsteht bei der Elektrolyse 40proz. Schwefelsäure, wobei diese in ihre Ionen (S. 102) $\text{SO}_4 + \text{H}_2$ zerfällt, worauf sich dann das Ion SO_4 an ein Mol. H_2SO_4 anlagert.

Überschwefelsaure Salze oder Persulfate entstehen durch Elektrolyse der Lös. von Sulfaten in konz. Schwefelsäure; sie zeigen, wie auch ihre Säure, Eigensch. des Wasserstoffperoxyds, indem sie sowohl oxydierend als auch reduz. wirken; hingegen zersetzen sie saure Kaliumpermanganatlös. nicht u. geben nicht die Reaktion mit Chromsäure (S. 145).

3. Selen.

Atomgewicht 79,2 = Se.

Findet sich nur gebunden, z. B. als Bleiselenid, PbSe , als Selen Schwefel, SSe ; es begleitet so die meisten Schwefelerze in geringer Menge u. setzt sich daher bei der Schwefelsäurefabrikation im Schlamm der Bleikammern ab, aus dem es gewonnen wird. Es tritt in 4 allotropen Modif. auf.

Krist., graues Selen bildet metallisch graue Massen, vom spez. Gew. 4,8, unlösl. in Schwefelkohlenstoff, erhalten durch Erhitzen von amorphem Selen auf 150° oder langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen. Nur diese Modif. leitet Elekt.; der Widerstand, den ein Plättchen aus metallischem Selen dem Durchfließen des elekt. Stroms entgegensetzt, nimmt um so mehr ab, je mehr man das Plättchen belichtet (Anw. zur Lichttelephonie, Fernphotographie, Photometrie).

Amorphes, schwarzes Selen ist eine glasige Masse, vom spez. Gew. 4,28, löslich in Schwefelkohlenstoff; erhalten durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Rotes, amorphes Selen, vom spez. Gew. 4,26, lösl. in Schwefelkohlenstoff, wird erhalten durch Reduktion der wäss. Lös. von Selendioxyd mit Schwefeldioxyd oder durch Eingießen von in H_2SeO_4 gelöstem Selen in kaltes W.

Rotes, krist. Selen vom spez. Gew. 4,5, wird erhalten durch Verdunsten der Schwefelkohlenstofflös. von 2 u. 3.

Selen schmilzt bei 217° , siedet bei 680° , verbrennt erhitzt mit blauroter Flamme zu kristallin. Selendioxyd, SeO_2 , welches rettichähnlich riecht. In W. ist es unlösl., in Salpetersäure löst es sich als selenige Säure, in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe teils unverändert, teils als selenige Säure, H_2SeO_3 .

4. Tellur.

Atomgewicht 127,6 = Te.

Findet sich nur selten, entweder gediegen oder in Schriftez, $(\text{AuAg})\text{Te}_3$, Tetradymit, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$, Tellursilber, Ag_2Te , Tellurblei, PbTe ; alle Tellurerze lösen sich in heißer Schwefelsäure mit roter Farbe; man kennt Tellur in 2 allotropen Modif.

Amorphes, schwarzes Tellur vom spez. Gew. 5,9 wird erhalten durch Reduktion der wäss. Lös. von Tellurdioxyd durch Schwefeldioxyd: $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Krist. Tellur bildet eine silberglänzende Kristallmasse vom spez. Gew. 6,2, erhalten beim Abkühlen des geschmolzenen amorphen Tellurs, leitet Wärme u. Elektrizität.

Tellur schmilzt bei 450°, siedet bei 1390°, verbrennt, an Luft erhitzt, mit blaugrüner Flamme zu kristallinischem Tellurdioxyd, TeO_2 . In W. u. Schwefelkohlenstoff ist es unlösl., in heißer Schwefel- oder Salpetersäure löst es sich zu H_2TeO_3 .

Elemente und Verbindungen der Halogensgruppe.

Hierher gehören die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod; dieselben treten vorwiegend einwertig auf; da ihre Verb. mit H. starke Säuren sind u. deren Salze auch leicht durch direkte Verb. dieser Elemente mit den betr. Metallen entstehen, so heißen diese 4 Elemente von alters her auch Halogene, Haloide, Salzbildner (*ἅλς*, Salz, *γεννάω*, erzeugen), ihre Wasserstoffverb. Halogensäuren u. ihre Salze Halogenide, Haloidsalze oder Halide.

Mit steigendem Atomgew. nimmt ihre Verwandtschaft zum H. ab, zum O. zu. Chlor verdrängt Brom u. Jod, Brom das Jod aus seinen sauerstofffreien Verb., während umgekehrt Jod das Brom u. Chlor, Brom das Chlor aus seinen sauerstoffhaltigen Verb. verdrängt; z. B. erhält man Überjodsäure, indem man Jod zu einer Lös. von Überchlor-säure setzt, wobei das Chlor entweicht: $\text{HClO}_4 + \text{J} = \text{HJO}_4 + \text{Cl}$. Die Verwandtschaft des Fluors zum O ist so gering, daß die entspr. Verb. noch nicht erhalten wurden.

1. Chlor.

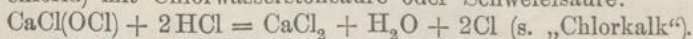
Atomgewicht 35,4 = Cl.

Vork. Nur gebunden, in kleinen Mengen in allen Teilen der Tiere u. in vielen Pflanzen, ferner als Hornsilber AgCl , Hornblei $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$; verbreitet als Steinsalz, NaCl , Natrium- u. Kaliumchlorid (s. diese), gebunden an Kalium, Natrium, Magnesium (s. diese) im Meerw., in den Salzsolen usw.

Darst. 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure (HCl) mit Mangansuperoxyd (MnO_3) oder anderen Superoxyden, wobei nur die Hälfte des vorher gebundenen Chlors frei wird: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$.

2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Mangansuperoxyd u. Schwefelsäure, wobei alles Chlor frei wird: $\text{MnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$.

3. Durch Übergießen von Chlorkalk (Kalziumhypochlorit-chlorid) mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure:



Wie Chlorkalk verhalten sich gegen Chlorwasserstoffsäure alle unterchlorigsauren, chlorigsauren, chloresauren u. viele andere leicht Sauerstoff abgebende Salze (z. B. Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat), weshalb auch diese zur Darst. im kleinen dienen.

4. Durch Elektrolyse einer wäss. Lös. von Chlorwasserstoffsäure, HCl (s. diese, S. 163), am pos. Pole.

Techn. Darst. 1. Fast ausschließlich durch Elektrolyse von geschmolzenen oder in W. gelösten Metallechloriden als Nebenprodukt bei der Darst. der betr. Metalle oder Metallhydroxyde (s. Kalium), wobei am pos. Pole sich Chlor abscheidet.

2. Aus $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}$ nach oben 1; das dabei entstandene Manganochlorid (s. dieses) wird in der Technik wieder zu MnO_2 regeneriert (WELDON'S Prozeß) u. aufs neue verwendet.

3. Chlorwasserstoffsäure wird mit Luft gemengt über erhitzte Ziegelsteine geleitet (DEACON'S Prozeß): $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$; diese Zersetzung findet leichter statt, wenn die Ziegelsteine mit wenig Kuprichloridlös. (CuCl_2) getränkt werden (Katalyse, S. 94).

4. Aus dem vielfach als Nebenprodukt erhaltenen Magnesium- u. Kalziumchlorid; diese Methoden sind noch nicht zur dauernden Anw. gekommen; aussichtsvoll ist folgender Weg, bei dem aber CaCl_2 zuerst durch Glühen mit MgO in CO_2 -Gas in MgCl_2 verwandelt werden muß: Beim Erhitzen von Magnesiumchlorid in Wasserdampf zerfällt dasselbe zum Teil in Chlorwasserstoffsäure u. Magnesiumoxyd: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$; das zurückbleibende Magnesiumoxydchlorid, $\text{MgCl}_2 + \text{MgO}$, wird beim Erhitzen im Luftstrom in Magnesiumoxyd u. Chlor zerlegt.

Eigensch. Grüngelbes, giftiges Gas ($\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$) grüngelb), 2,5 mal schwerer als Luft, charakt. riechend, an der Luft nicht brennbar, die Schleimhäute heftig angreifend, bei -40° oder bei gew. Temp. unter 6 Atm. zu einer gelben Flüss. verdichtbar, die schwerer als W., damit nicht mischbar ist u. bei -102° zu weißgelben Krist. erstarrt. 1 Volum W. löst bei 15° 2,2 Volume Chlor auf; infolgedessen, u. da es sich mit Quecksilber verbindet, muß man es über heißem W. oder über gesätt. Natriumchloridlös. oder durch Luftverdrängung auffangen (s. S. 53).

Chlorwasser, *Aqua chlorata, Aqua Chloriga, Chlorum solutum, ist eine Lös. des Chlors in W., welche 0,4 bis 0,6 Gewichtsprocente Cl enthält; es muß im Dunkeln aufbewahrt werden, da es im Tageslichte HCl unter Entwick. von O bildet: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$. Kühlt man ges. Chlorw. auf 0° ab, so scheidet sich gelbes, kristallin. Chlorhydrat, $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, aus.

Mit allen Elementen, ausgenommen der Argongruppe,

Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff u. einigen seltenen Platinmetallen, vereinigt es sich leicht; mit Phosphor, dünnen Messingplättchen, gepulvertem Arsen, Antimon, Bor, Silizium, Wismut verbindet es sich schon bei gew. Temp. unter Feuererscheinung. Zu H besitzt Cl die größte Verwandtschaft; ein Gemenge gleicher Volume Cl u. H verbindet sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, im Sonnenlichte unter Explosion sofort, zu Chlorwasserstoff, HCl ; eine H-Flamme brennt in Cl u. anderseits eine Cl-Flamme in H weiter.

Mit vielen Verb. vereinigt es sich beim Belichten oder Erwärmen direkt, z. B. mit CO , NO ; org. Verb. entzieht es meistens H unter HCl -Bild. u. tritt an Stelle des H in die Verb. ein; auf solchen Vorgängen beruht auch die Entfärbung der natürlichen u. vieler künstlicher Farbstoffe durch Chlor (Chlorbleiche); anderseits tritt dieselbe oft nur bei Gegenwart von W. ein, indem Chlor aus diesem die Wirkung bedingenden, nasz. O abscheidet, weshalb man Chlor auch als Oxydationsmittel bezeichnet: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$; hierauf beruht auch die Zerstörung ansteckender u. übelriechender Substanzen durch Chlor. (Anw. des Chlors bei Gegenwart von W. zum Bleichen u. Desinfizieren.)

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

Wasserfreies Chlor zeigt viel geringere chem. Verwandtschaft wie feuchtes u. greift Metalle kaum an, weshalb es verflüssigt in eisernen Zylindern in den Handel kommt.

Erkenn. 1. Chlor macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut (S. 137); die Bläuung verschwindet durch Chlorüberschuß wieder, indem Jod oxydiert wird: $3\text{J} + 3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + 3\text{HJO}_3$.

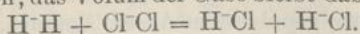
2. Es entfärbt Indigolös. u. feuchtes Lackmuspapier.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure, HCl . *Vork.* Frei in den Vulkan gasen; in geringer Menge im Magensaft.

Bild. 1. Ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff u. Chlor (Chlorknallgas) kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden, im zerstreuten Tageslichte vereinigt es sich allmählich,

im direkten Sonnenlichte hingegen sofort unter Explosion zu Chlorwasserstoff; das Volum der Gase bleibt dabei unverändert.



2. Durch Einwirk. von Chlor auf Wasser u. viele org. Verb.

Darst. 1. Aus roher Salzsäure (s. unten) durch Erhitzen.

2. Namentlich als Nebenprodukt bei der Sodadarst. nach *LEBLANC*, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Natriumchlorid: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

Das dabei gewonnene Natriumsulfat (Na_2SO_4) findet Anw. in der Glasfabrikation oder wird auf Natriumsulfid (Na_2S) verarbeitet u. in der Zellulosefabrikation verwendet.

3. Im großen aus dem bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt gewonnenen Magnesiumchlorid, über welches überhitzter Wasserdampf geleitet wird: $2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 + 2\text{HCl}$, worauf das Magnesiumoxychlorid im Luftstrom gegläht Chlor liefert: $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 + \text{O} = 2\text{MgO} + 2\text{Cl}$ (s. S. 160).

Eigensch. Farbloses, stechend riechendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, 1,25 mal schwerer als Luft, an der Luft rauchend (weil es aus derselben W. anzieht u. damit sichtbaren Salzsäuredampf bildet), bei -81° flüssig werdend, bei -112° kristallisierend.

1 Volum W. löst bei 15° 450 Volume HCl u. bildet damit eine rauchende, farblose, stark saure Flüss. von 1,21 spez. Gew., welche 43 Gewichtsproz. HCl enthält.

Die wässerigen Lös. von HCl heißen Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum*.

Ges. Salzsäure gibt beim Erhitzen so lange HCl ab, bis der Rückstand 20 Proz. HCl enthält; diese Salzsäure hat das spez. Gew. 1,10 u. destilliert bei 110° ohne Zersetzung; verdünntere Salzsäure gibt beim Erhitzen so lange W. ab, bis der Rückstand ebenfalls 20 Proz. HCl enthält (S. 55).

Läßt man hingegen Salzsäure beliebiger Konz. in heiße verd. H_2SO_4 oder konz. Magnesiumchloridlös. einfließen, so destilliert eine Salzsäure von der ursprünglichen Konz. (*Darst. reiner Salzsäure*).

Rohe Salzsäure ist durch Arsen, Eisen, Selen usw. verunreinigt u. daher gelb bis rot; sie hat das spez. Gew. 1,158—1,170, entspr. 32—33 Proz. HCl. Durch Dest. derselben u. Einleiten des entweichenden HCl-Gases in die entspr. Menge W. erhält man die versch. Sorten reiner Salzsäure; s. auch oben, ges. Salzsäure.

Konzentrierte reine Salzsäure des Handels hat das spez. Gew. 1,19 entspr. 38 Proz. HCl.

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

Verdünnte Salzsäure, **Acidum hydrochloricum dilutum*, besteht aus gleichen Teilen W. u. reiner Salzsäure.

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polenden aus Kohle bestehen, da Metalle vom Chlor angegriffen werden, durch die wäss. Lös., so entwickeln sich am neg. Pole ebenso viele Volume H wie am pos. Pole Volume Cl.

Erhitzt man Kalium oder Natrium in Chlorwasserstoffsäuregas, so bleibt die Hälfte seines Volums als H-Gas zurück: $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$.

Chlorwasserstoffsäure löst die meisten Metalle unter Bild. von Chloriden u. H-Entwicklung auf, z. B. $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$; nur Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Wismut, Blei u. die Metalle der Platingruppe (bzw. auch Arsen u. Antimon) 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.

Erkenn. 1. Mit Superoxyden erhitzt gibt Chlorwasserstoffsäure neben Chloriden freies Chlor (S. 160).

2. Silbernitratlös. fällt aus Lös. von HCl u. Chloriden weißes, käsiges, am Lichte violett u. dann schwarz werdendes Silberchlorid (AgCl), lösl. in Ammoniak (NH_3), nicht in Salpetersäure (HNO_3): $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$.

3. Bleisalzlös. fällt aus den Lös. von HCl u. Chloriden weißes Bleichlorid (PbCl_2) löslich in heißem oder viel kaltem W.; z. B. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{HNO}_3$.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd,	Cl_2O .	Unterchlorige Säure,	HClO .
Chlortrioxyd,	Cl_2O_3 .	Chlorige Säure,	HClO_2 .
Chlordioxyd,	ClO_2 .	—	—
Chlorpentoxyd,	Cl_2O_5 .	Chlorsäure,	HClO_3 .
Chlorheptoxyd,	Cl_2O_7 .	Überchlorsäure,	HClO_4 .

Chlormonoxyd, Cl_2O . *Darst.* Man leitet unter Abkühlung Chlor über Merkurioxyd (HgO) u. verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung: $\text{HgO} + 4\text{Cl} = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$.

Eigensch. Rote, bei $+5^\circ$ sied. Flüss., u. dann ein gelbrotes, giftiges, oxydierendes Gas bildend; beide zerfallen bald in ihre Bestandteile, was oft, besonders beim Erschüttern, Erhitzen oder Berühren mit oxydierbaren Substanzen, unter Explosion geschieht.

Unterchlorige Säure, HOCl . *Darst.* Gew. durch Dest. von Hypochloriten (s. unten) mit Salpetersäure: $\text{NaOCl} + \text{HNO}_3 = \text{HOCl} + \text{NaNO}_3$; Chlormonoxyd löst sich reichlich in W. zu unterchloriger Säure: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HOCl}$.

Eigensch. Die verd., fast farbl. Lös. kann unzersetzt destilliert

werden; die konz., gelbe Lös. zersetzt sich beim Erhitzen u. im Sonnenlicht, so daß wasserfreie HOCl nicht bekannt ist: $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{ClO}_2\text{H}$; $2\text{HOCl} + 2\text{HCl} = 4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$; mit Salzsäure entwickelt sie also alles Chlor beider Verb.; sie ist eine sehr schwache Säure, welche kohlen saure Salze nicht zersetzt, aber ein starkes Oxydationsmittel, u. ebenso ihre Salze.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite entstehen durch Sättigen von HOCl mit den betr. Basen; fabrikmäßig erhält man sie stets gemengt mit Chloriden, durch Einleiten von (meist elektrolytisch gewonnenem) Chlor in kalte u. verd. Lös. starker Basen, z. B. $2\text{NaOH} + 2\text{Cl} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Salpetersäure macht unterchlorige Säure, Salzsäure macht Chlor frei, gewisse Metalloxyde oder H_2O_2 machen O frei (s. ferner Chlorkalk); beim Erwärmen ihrer wässerigen Lös. lagern sie sich zu Chloriden neben Chloraten um (S. 165).

Chlortrioxyd, Cl_2O_3 , ist nur gemischt mit

Chlorpentoxyd, Cl_2O_5 , als $(\text{ClO}_2)_x$, s. S. 165, bekannt.

Chlorige Säure, HClO_2 , ist nur in ihren Salzen bekannt, den

Chlorigsauren Salzen oder Chloriten, die beim Einleiten von ClO_2 in Natriumperoxydlös. entstehen: $2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{NaClO}_2 + 4\text{O}$; gemischt mit Chloraten erhält man sie nach S. 165. Die festen Chlorite sind beständig, in wäss. Lös. bilden sie beim Erhitzen Chlorate neben Chloriden, z. B. $3\text{KClO}_2 = 2\text{KClO}_3 + \text{KCl}$.

Chlordioxyd, ClO_2 , oder Chlortetroxyd, Cl_2O_4 . *Darst.* Man bringt zu konz. Schwefelsäure vorsichtig nach u. nach kleine Mengen Kaliumchlorat (KClO_3), u. destilliert, um Explosion zu verhindern, bei nicht über 30° ; zuerst entsteht Chlorsäure ($2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HClO}_3$), welche durch die wasserentziehende Schwefelsäure sofort zerfällt: $3\text{ClO}_3\text{H} = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4\text{H}$; gefahrloser ist die Darst., wenn man Kaliumchlorat mit Oxalsäure (bei 70°) destilliert.

Eigensch. Rotgelbes, stark riechendes u. oxydierendes Gas, abgekühlt zu einer roten, bei $+10^\circ$ siedenden Flüss., bei -79° zu gelben Krist. verdichtbar; es zersetzt sich leicht mit org. Stoffen, oder beim Erwärmen über 30° unter heftiger Explosion; W. löst es unverändert mit gelber Farbe, Alkalihydroxyde entfärben die Lös. unter Bild. von Chloraten u. Chloriten: $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, so daß man Chlordioxyd als das gemischte Anhydrid der chlorigen Säure u. Chlorsäure betrachten kann: $\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2\text{O}_3 = (\text{ClO}_2)_4$.

Die Mol. scheinen bei niederer Temp. aus $(\text{ClO}_2)_x$ zu bestehen u. beim Übergang in den Gaszustand in x Mol. ClO_2 zu zerfallen (Dissoz. S. 57), wofür das Verhalten zu Alkalien, sowie die Analogie mit NO_2 u. N_2O_4 spricht (s. Stickstoffdioxyd).

Chlorsäure, ClO_3H . *Darst.* Durch Zersetzen von Bariumchloratlös. mit verd. Schwefelsäure, Abfiltrieren des unlös. Bariumsulfats u. Konzentrieren der Lös. unter der Luftpumpe: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_3$, erhält man eine höchstens 40 Proz. HClO_3 enthaltende wäss. Lös.

Eigensch. Dicke, geruchlose Flüss., am Lichte oder bei 40° allmählich in Cl u. O u. Überchlorsäure (s. diese) zerfallend; sie wirkt so stark oxydierend, daß sie sogar Wg., Papier usw. 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 (meist elektrolytisch bei der Ätzalkalifabrikation als Nebenprodukt gewonnenes) Chlor in heiße u. konz. Lös. von Basen leitet, wobei die zuerst entstandenen Hypochlorite (S. 164) sich zu Chloraten umlagern, z. B. $3\text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$.

Chlorate geben leicht ihren Sauerstoff ab (s. S. 132) u. zersetzen sich deshalb unter heftiger Explosion, wenn sie mit oxydierbaren Stoffen, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, org. Verb. verrieben oder erhitzt werden.

Durch Silbernitrat werden die Chlorate aus ihren Lös. nicht gefällt; für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate (s. unten) u. dann in Chloride u. Sauerstoff; mit Salzsäure übergossen, entwickeln sie neben etwas ClO_2 Chlor: $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$; mit Schwefelsäure erhitzt, geben sie explodierendes Chlordioxyd (S. 164).

Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer besteht aus Schwefelantimon u. Kaliumchlorat u. entzündet sich leicht nur beim Reiben an der roten Phosphor enth. Reibfläche. Jede Reibfläche entzündet Zündhölzer mit Köpfen aus rotem Phosphor, Kaliumchlorat u. Kalziumpulmbat (Reichszündhölzer).

Chlorheptoxyd, Cl_2O_7 , entsteht durch Dest. von Überchlorsäure mit Phosphorpentoxyd: $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_7$, als dicke Flüss., auf oxydierbare Substanzen wenig einwirkend, durch Schlag oder Entzündung explodierend, in W. löslich zu

Überchlorsäure, ClO_4H . *Darst.* Aus Chlorsäure durch Belichten oder Erwärmen: $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + 4\text{O}$; gew. durch Dest. von Kaliumperchlorat mit viel Schwefelsäure.

Eigensch. Wasserfrei ist sie eine dicke, rauchende Flüss., vom spez. Gew. 1,76, welche heftig oxydiert u. deshalb Kohle, Papier u. andere org. Stoffe unter Explosion entzündet, die Hautätzt u. allmählich in $\text{HCl} + \text{O}_4$, selbst im Dunkeln, zerfällt; da-

gegen sind ihre Lös. in W. beständig, nicht oxydierend, durch Salz- oder Schwefelsäure nicht zersetzbar.

Überchlorsaure Salze oder Perchlorate werden durch Elektrolyse der wäss. Lös. von Chloraten am pos. Pole durch den sich dort entwickelnden O erhalten, oder indem man Chlorate etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie zunächst einen T. ihres O abgeben u. in Chlorid u. Perchlorat übergehen, z. B.: $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$; erst bei höherer Temp. wird dann das Perchlorat vollständig in Chlorid u. O zerlegt. Kaliumperchlorat findet sich in kleiner Menge im Chilesalpeter.

Perchlorate unterscheiden sich von Chloraten dadurch, daß sie durch Salzsäure nicht angegriffen werden, mit Schwefelsäure kein Chlordioxyd entwickeln, sowie durch die Schwerlöslichkeit des Kalium- u. Rubidiumperchlorats in W.

2. Brom.

Atomgewicht 80 = Br.

Vork. Nur gebunden (hauptsächlich an Natrium, Magnesium u. Kalium) im Meerw. u. in allen darin lebenden Pflanzen u. Tieren, in vielen Solquellen (Kreuznach, Friedrichshall, Münster) u. Salzablagerungen (Abraumsalzen, s. Kaliumchlorid). Silberbromid bildet das seltene Mineral Bromit.

Darst. Beim teilweisen Abdampfen des Meerwassers scheiden sich zuerst die schwererl. Chloride ab u. die leichtl. Bromide bleiben gelöst; aus dieser Lös. (Mutterlauge S. 54) scheidet man das Brom ab durch Dest. mit Mangansuperoxyd u. Schwefelsäure; ebenso gewinnt man Brom aus der Mutterlauge der Abraumsalze, welche Magnesiumbromid enthalten: $\text{MgBr}_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Br} + \text{MgSO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Freimachen des Broms aus den Mutterlauen geschieht auch durch Einleiten von Chlor, z. B. $\text{KBr} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Br}$ oder durch Elektrolyse derselben, wobei das freiwerdende Brom gelöst bleibt u. dann durch Dest. abgetrieben wird.

Eigensch. Braunrote, giftige Flüss. (neben Quecksilber das einzige bei gew. Temp. flüss. Element), vom spez. Gew. 3,18 bei 0°, bei 63° siedend, schon bei gew. Temp. stark flüchtig, bei -8° zu gelbroten Krist. erstarrend (*Bromum). Es riecht eigenartig ($\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$, Gestank), ätzt die Haut, u. seine gelbroten Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an; W. von 15° löst 3,2 T. Brom (Bromwasser); aus der ges. wäss. Lös. scheidet sich bei 0° kristallin, gelbes Bromhydrat, $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ab; ferner löst es sich leicht in Ä., Wg. usw. (s. unten 2) mit braunroter Farbe.

Es hat chem. große Ähnlichkeit mit Chlor, aber geringere Verwandtschaft zu den Elementen (ausgenommen zu Sauerstoff, S. 159) als dieses; es zersetzt W. nur sehr langsam zu $\text{HBr} + \text{O}$, oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von W. u. wirkt daher auch bleichend; mit H vereinigt es sich ohne Explosion u. nur beim Erwärmen; aus seinen O-freien Verb. wird es durch Cl abgeschieden (S. 159).

Mit Chlor bildet es bei 0° Brommonochlorid, BrCl , eine braune, bei 10° wieder in seine Elemente zerfallende Flüss.

Mit Brom getränkte Kieselgurstrangen kommen als festes Brom, Bromum solidificatum in den Handel.

Erkenn. 1. Brom färbt Stärkekleister orange (S. 169. 1).

2. Schwefelkohlenstoff u. Chloroform lösen es braunrot.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure, HBr. *Darst.* 1. Man leitet H- u. Br-Gas durch schwachglühende (meist zur Erhöhung der Ausbeute mit Platinasbest gefüllte) Röhren.

Durch Dest. mit konz. Schwefelsäure (S. 162) erhält man zwar auch Bromwasserstoff, aber zugleich wird ein Teil desselben zersetzt, so daß dabei auch freies Brom u. Schwefeldioxyd entsteht:
 $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} + \text{SO}_2$.

2. Phosphorbromid (PBr_3) wird mit W. erwärmt oder man läßt zu rotem Phosphor unter W. Brom fließen:
 $\text{P} + \text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HBr} + \text{H}_3\text{PO}_3$ (phosphorige Säure).

3. Durch Einleiten von H_2S zu in W. verteiltem Brom, Verjagen des überschüssigen H_2S durch Erwärmen u. Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels erhält man eine wäss. Lös. der Bromwasserstoffsäure: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Br} = 2\text{HBr} + \text{S}$.

4. Durch Einw. von Brom auf geschmolzene u. erhitzte Kohlenwasserstoffverb., z. B. auf Naphtalin C_{10}H_8 , Anthrazen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Benzol C_6H_6 , entsteht, neben org. Bromverb., HBr, die entweicht; z. B. $\text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{HBr}$.

Bromwasserstoffsäure Salze oder Bromide werden analog den Chloriden erhalten; s. ferner Kaliumbromid.

Eigensch. Rauchendes Gas, stechend riechend, bei 800° teilweise zerfallend, bei -73° flüss., bei -120° kristallin. werdend, in W. äußerst leichtlös.; *Acid. hydrobromicum enthält 25 Proz. HBr gelöst.

Die wäss. Lös. siedet bei 125° (S. 55) u. enthält dann 48 Proz. HBr bei einem spez. Gew. von 1,49; dieselbe wird beim Stehen an der Luft rot durch Bromabscheidung: $2\text{HBr} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}$.

Erkenn. 1. Silbernitrat fällt aus Lös. der HBr oder der Bromide gelbweißes Silberbromid, AgBr , unlösl. in Salpetersäure, lösl. in viel Ammoniak, am Licht dunkel werdend.

2. Versetzt man die Lös. von HBr oder eines Bromids mit Chlorwasser, so wird Brom frei, das sich in zugesetztem Schwefelkohlenstoff mit braunroter Farbe löst (s. Jodide).

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Unterbromige Säure, HBrO . *Bromsäure*, HBrO_3 .

Man kennt bis jetzt noch kein Oxyd des Broms, sondern nur vorerwähnte Oxysäuren; diese werden wie die betr. Chlorverb. dargestellt, sind aber viel beständiger.

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

3. Jod.

Atomgewicht 127,0 = J.

Vork. Nur gebunden (namentlich an Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium) in geringer Menge in einigen Salzquellen (Tölz), im Meerw., aus welchem es viele Seetiere u. alle Algen aufnehmen, im Chilesalpeter, in manchem Steinsalz, in sehr geringer Menge in vielen Pflanzen, Süßwassertieren u. gebunden an Eiweiß in versch. tierischen Organen, namentlich in der Schilddrüse; seltene Mineralien sind Jodsilber u. Jodblei.

Darst. 1. Meertange (Fucusalgen) werden verbrannt u. die Asche (Kelp oder Varec genannt) mit W. ausgelaugt; hierauf werden durch teilweises Abdampfen die schwerlös. Chloride abgeschieden u. aus der rückständigen Mutterlauge mit Braunstein u. Schwefelsäure oder durch Chlor (analoge Prozesse wie S. 167) oder durch Elektrolyse das Jod freigemacht, welches beim Erhitzen der betr. Flüss. verdampft.

2. Natriumjodat findet sich in der Mutterlauge des Chilesalpeters (NaNO_3); aus dieser wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd unter Erhitzen das Jod abgeschieden: $2\text{NaJO}_3 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{J}$, u. dann durch Sublimation gereinigt, oder man versetzt die Mutterlauge mit Kuprisulfatlös. u. SO_2 , wodurch das Jod als Kuprojodid, CuJ , ausfällt, das mit K_2CO_3 in Kaliumjodid umgesetzt wird.

Eigensch. Graue, giftige, metallglänzende Blättchen vom spez. Gew. 4,9, bei 116° schmelzend (*Jodum), bei 183° veilchenblaue (*ιώδης*, veilchenfarbig) Dämpfe bildend.

Es verdunstet schon bei gew. Temp., riecht eigenartig, verbindet sich erst bei Rotglut mit H, zersetzt W. nicht, oxydiert aber viele Stoffe bei dessen Gegenwart, färbt die Haut braun; in W. ist es in Spuren lösl., leichtlösl. mit brauner

Farbe
lös. (L
Ch

wird c

Mit

oder g

Jodm

kannt;

En

beim

2.

violett

braun

Jo

En

flüss.,

die w

HJ b

ginnt

wird

starke

Jod h

Jo

analog

En

Jodid

lich

AgCl

2.

Jodid

stoff

Ur

U

erhalte

neben

Jo

Farbe in Wg. (*Tinctura Jodi), in Ä., wäss. Kaliumjodidlös. (LUGOLSche Lös.) usw. (s. unten 2).

Chem. verhält es sich dem Brom u. Chlor ähnlich u. wird durch diese aus seinen O-freien Verb. abgeschieden.

Mit Chlor bildet es kristallin. braunes Jodmonochlorid, JCl , oder gelbes Jodtrichlorid, JCl_3 , mit Brom braune Krist. von Jodmonobromid, JBr , auch Jodpentafluorid, JF_5 , ist bekannt; W. zerlegt dieselben in Jodsäure u. Halogenwasserstoffsäure.

Erkenn. 1. Jod gibt mit Stärkekleister eine tiefblaue, beim Erwärmen sich entfärbende Verb.

2. In Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löst es sich violett. (Andere Lösungsmittel lösen es braun, da es damit braune, leicht zersetzbare Verb. bildet.)

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure, HJ. *Darst.* Analog der HBr.

Eigensch. Leicht zersetzliches, rauchendes Gas, bei -35° flüss., unter -51° kristallinisch werdend, leichtlös. in W.; die wäss. Lös. siedet bei 127° u. enthält dann 37 Proz. HJ bei einem spez. Gew. von 1,67 (S. 55). Bei 518° beginnt HJ zu zerfallen, durch O oder oxydierende Substanzen wird sie zersetzt: $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$, weshalb sie ein starkes Reduktionsmittel ist u. z. B. mit Jodsäurelös. alles Jod beider Verb. abscheidet: $5\text{HJ} + \text{HJO}_3 = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Jodwasserstoffsäure Salze oder Jodide werden analog den Chloriden erhalten; s. ferner Kaliumjodid.

Erkenn. 1. Silbernitrat fällt aus der Lös. von HJ oder Jodiden hellgelbes Silberjodid AgJ , rein gegen Licht ziemlich beständig u. unlös. in Ammoniak (Unterschiede von AgCl u. AgBr) u. in Salpetersäure.

2. Chlor u. Brom machen aus der Lös. von HJ oder Jodiden Jod frei, durch die violette Lös. in Schwefelkohlenstoff oder die Bläuung von Stärkekleister erkennbar.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Unterjodige Säure, HJO .
Jodpentoxyd, J_2O_5 .	Jodsäure, HJO_3 .
—	Überjodsäure, HJO_4 .

Unterjodige Säure, HJO , ist nicht bekannt, ihre Salze, die Unterjodigsauren Salze oder Hypojodite nur in Lös., erhalten durch Auflösen von Jod in verd. kalten Lös. der Basen neben Jodiden (s. Hypochlorite, S. 164).

Jodpentoxyd, J_2O_5 , entsteht durch Erwärmen von Jodsäure

auf 170° als weißes, kristallin. Pulver, das bei 300° in $J_2 + O_5$ zerfällt u. in W. zu Jodsäure, HJO_3 , lösl. ist.

Jodsäure, HJO_3 , Acidum jodicum, erhält man durch Erhitzen von Jod mit rauchender Salpetersäure: $3J + 5HNO_3 = 3HJO_3 + 5NO + H_2O$ oder aus Jodpentoxyd (s. oben); sie bildet farblose, rhombische, wasserlös. Krist.

Jodsaure Salze oder Jodate erhält man, gemengt mit Jodiden, durch Lösen von Jod in Basen u. Abdampfen zur Krist. (s. HJO); SO_2 (S. 152), H_2S , HJ (S. 169) u. andere Reduktionsmittel machen aus Jodsäure u. aus Jodaten Jod frei.

Überjodsäure, HJO_4 , nur mit 2 Mol. W. als H_3JO_6 bekannt, bildet farblose Krist. u. entsteht durch Einw. von Jod auf Überchloresäurelös. (S. 159) u. wirkt nebst ihren Salzen oxydierend.

Überjodsaure Salze oder Perjodate leiten sich auch von $H_3J_2O_8 (= 2HJO_4)$, $H_3JO_5 (= H_5JO_6 - H_2O)$, $H_4J_2O_9 (= 2H_3JO_5 - H_2O)$ usw. ab; sie bilden in W. schwer- oder unlösl. Krist.

4. Fluor.

Atomgewicht 19 = F.

Vork. Nur gebunden; als Flußspat, CaF_2 , u. Kryolith $3NaF + AlF_3$, als $CaFCl$ im Phosphorit u. Apatit (s. Phosphorsäure), als NaF in geringer Menge in einigen Mineralquellen (Karlsbad, Ragaz) u. Pflanzen, als CaF_2 im Tierkörper, namentlich in den Knochen u. Zähnen.

Darst. Wasserfreier Fluorwasserstoff (HF), in welchem Fluorkalium gelöst ist, wird bei -30° der Elektrolyse in einem Apparate von Kupfer unterworfen, wobei sich an dem aus Platiniridium bestehenden pos. Pole Fluor abscheidet.

Durch den Zusatz von Fluorkalium wird wasserfreier Fluorwasserstoff für den galv. Strom leitend; die Elektroden aus Platiniridium u. der Apparat aus Kupfer widerstehen bei der niederen Temp. dem freiwerdenden Fluor.

Eigensch. Grünlichgelbes Gas, 1,26 mal schwerer als Luft, die Schleimhäute heftig reizend, bei -187° zu einer hellgelben Flüss. verdichtbar, welche bei dieser niederen Temp. fast keine chem. Verwandtschaft mehr hat u. bei -223° zu gelben Krist. erstarrt. Es verbindet sich bei gew. Temp. mit Brom, Jod, Phosphor, Silizium, Kohlenstoff, mit H schon im Dunkeln bei -25° unter Flammenerscheinung, nicht aber mit den übrigen Metalloiden; bei gew. Temp. oder bei gelindem Erwärmen verbindet es sich mit den Metallen, nur Gold u. Platin, die Chlor leicht löst, werden nicht angegriffen. Viele org. Verb., z. B. Wg., Ä., Terpentinöl, entzündet es, da es sich mit deren H verbindet; mit W. gibt es daher HF u. O, der bis 14 Volumproz.

Ozon enthält; es zersetzt die Chloride, Bromide, Jodide; Glas greift es, im Gegensatz zu HF, nicht an.

Verbindungen des Fluors.

Fluorwasserstoffsäure, oder Flußsäure, HF.

Vork. Nur gebunden in ihren Salzen, den Fluoriden.

Darst. Fluoride (meistens Flußspat oder Kryolith) werden mit konz. Schwefelsäure in Platin- oder Bleiretorten erhitzt; $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$.

Eigensch. Rauchendes, giftiges, ätzendes Gas, beim Abkühlen zu einer Flüss. verdichtbar, die bei 19° siedet u. bei $-102,5^\circ$ erstarrt. Sie löst alle Metalle unter H-Entwicklung zu Fluoriden, außer Gold, Platin, Blei; W. löst große Mengen von HF auf; sowohl solche Lös. als auch das Gas (nicht aber flüssige HF) ätzen Glas, bzw. lösen dasselbe, indem HF mit dem Silizium (dem Hauptbestandteile des Glases) gasförmiges Siliziumfluorid, SiF_4 , bildet, weshalb die Lös. in W. (Acidum hydrofluoricum) nur in Blei-, Platin- oder Gummiflaschen aufbewahrt werden kann; diese wäss. Lös. siedet konstant bei 120° u. enthält dann 35 Proz. HF bei einem spez. Gew. von 1,15.

Sie dient zum Ätzen von Glas u. Porzellan u. zum Lösen (Aufschließen) von solchen Kieselsäureverb., welche von anderen Säuren nicht angegriffen werden: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; sie verhindert die Milchsäuregärung u. findet daher Anw. in der Gärungstechnik.

Fluorwasserstoffsäure Salze oder Fluoride werden durch Einw. von HF auf die betr. Metalle erhalten. Silberfluorid u. die meisten anderen Fluoride sind in W. lösl., Natriumaluminiumfluorid (S. 170) u. die Fluoride der Kalziumgruppe sind unlösl. in W.; überschüssige HF löst diese zu sauren Fluoriden, z. B. zu $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF}$.

Erkenn. Durch die glasätzende Wirkung; Fluoride werden im Bleitiegel mit Schwefelsäure erhitzt, wobei man die entweichenden Flußsäuredämpfe auf eine Glasplatte einwirken läßt, die mit Wachs überstrichen ist, in das Buchstaben eingraviert sind; nach dem Abwischen des Waxes sind die Buchstaben im Glase eingätzt.

Elemente und Verbindungen der Stickstoffgruppe.

Hierher gehören die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Vanadin, Niob, Tantal,

die in ihren Verb. vorwiegend drei- u. fünfwertig auftreten. Mit dem Atomgew. nimmt deren Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, sowie der metallische Charakter zu.

Vanadin, Tantal, Niob, Wismut besitzen schon vollständig metallischen Charakter u. werden daher erst bei den Metallen besprochen; sie verbinden sich nicht mehr mit H, während die anderen Elemente mit 3 Atomen H gasförmige Verb. bilden.

Der basische Charakter dieser H-Verb., sowie der säurebildende der O-Verb., nimmt mit Zunahme des metallischen Charakters immer mehr ab.

Ammoniak (NH_3) hat stark basische Eigensch. u. vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen; Phosphorwasserstoff (PH_3) verbindet sich nur mit HBr u. HJ , Arsenwasserstoff (AsH_3) u. Antimonwasserstoff (SbH_3) zeigen keine bas. Eigensch. mehr.

Während Oxyde des Stickstoffs, Phosphors, Arsens ausgeprägt säurebildenden Charakter haben, zeigt Antimontrioxyd neben den Eigensch. eines schwachen Säureanhydrids auch schon die eines Basenanhydrids u. Wismuttrioxyd hat nur noch bas. Eigensch.; hingegen sind noch alle Pentoxyde Säureanhydride.

1. Stickstoff oder Nitrogenium.

Atomgewicht 14 = N.

Vork. Frei in geringer Menge in manchen Quellen u. Vulkangasen, in allen Eruptivgesteinen (d. h. in Gesteinen vulkanischen Ursprungs), im Ackerboden, im Blut, gemischt mit O in der Luft (78,1 Volumproz.), gebunden hauptsächlich als Kaliumnitrat, KNO_3 , Natriumnitrat, NaNO_3 (s. dieses), als Ammoniak, NH_3 (S. 175), sowie als Bestandteil der Eiweißstoffe u. vieler anderer org. Verb. der Pflanzen u. Tiere, ferner der fossilen Pflanzen (Steinkohlen).

Bild. 1. Beim Verbrennen von Phosphor unter einer mit Luft gefüllten, durch W. abgeschlossenen Glasglocke; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5), welches sich in W. zu Metaphosphorsäure (HPO_3) löst, während der Stickstoff der Luft übrig bleibt.

2. Beim Glühen aller stickstoffhaltigen, org. Verb. mit Kupferoxyd, bei Gegenwart von Kupfer, durch welches etwa mitestehende Oxyde des Stickstoffs zu Stickstoff reduziert werden (Bestimmung des N in org. Verb., s. Elementaranalyse).

3. Beim Einleiten von Chlor in stets überschüssige Ammoniaklös. (S. 179): $2\text{NH}_3 + 6\text{Cl} = 2\text{N} + 6\text{HCl}$; HCl bildet dabei mit dem noch unzersetzten Ammoniak weiße Dämpfe von Ammoniumchlorid, NH_4Cl , welche sich im W. lösen: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

4. Bei der Elektrolyse einer wäss. Lös. von Ammoniak, NH_3 , zerfällt dieses in 3 Volume H- u. 1 Volum N-Gas.

Darst. 1. Durch Leiten reiner Luft über glühendes Kupfer, wobei sich Kupferoxyd bildet u. Stickstoff entweicht.

Aus Luft gewonnener Stickstoff enthält stets geringe Mengen der Elemente Argon, Helium, Xenon, Krypton, Neon, die sich nur schwierig entfernen lassen.

2. Durch Erhitzen einer Lös. von Ammoniumnitrit, welches hierbei in W. u. Stickstoff zerfällt: $\text{NH}_4^+ \text{NO}_2^- = 2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Man nimmt gew. die Mischung einer Lös. von Kaliumnitrit (KNO_2) mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl), wobei in derselben Ammoniumnitrit entsteht: $\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl} + \text{NH}_4^+ \text{NO}_2^-$.

3. Durch Erwärmen von Ammoniaklös. mit Chlorkalk: $3\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{NH}_3 = 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$.

Techn. Darst. Beim Verdunsten flüssiger Luft entweicht zuerst Stickstoffgas, das in eisernen Zylindern auf 100 Atm. komprimiert in den Handel kommt.

Eigensch. Geruch- u. geschmackloses Gas, 0,97 leichter wie Luft, wenig lösl. in W., bei -195° flüssig werdend, bei -213° kristallinisch erstarrend; Stickstoff ist weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend u. wirkt erstickend, nicht weil er giftig ist, sondern durch den Mangel an Sauerstoff (daher sein franz. Name Azote, von α privat. u. $\zeta\acute{o}\epsilon\iota\nu$, leben). Glühendes Kalziumkarbid, CaC_2 , absorbiert ihn daher unter Bild. von Kalziumzyanamid (S. 175), auch stark abgekühlte Kohle nimmt viel Stickstoffgas auf.

Chem. ist Stickstoff (namentlich als Gas) sehr indifferent, vereinigt sich aber mit versch. Elementen zu Nitriden, u. zwar in der Kälte mit Lithium zu Li_3N , in der Hitze mit einer größeren Anzahl von Metallen (s. diese) u. mit P, As, B, Si, C (s. diese); mit H oder mit den Halogenen verbindet er sich im nasz. Zustand der Elemente (S. 175), mit O verbindet er sich nur zu NO u. zwar erst bei sehr hoher Temp. (s. Salpetersäure).

Bei Gegenwart von W. entsteht zugleich etwas Ammoniumnitrit, $\text{NH}_4^+ \text{NO}_2^-$; bei Gegenwart von überschüssigem O entsteht aus NO sofort NO_2 , wenn W. zugegen ist, auch etwas Ammoniumnitrat, z. B. $2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$. Die Bild. u. Zersetzung von NO erfolgt viel langsamer wie die von Ozon, bläst man daher langsam Luft auf einen glühenden Nernststift, so entsteht NO, bläst man die Luft rasch auf denselben, so entsteht Ozon.

Die beiden Stickstoffatome im Mol. haften sehr fest aneinander

u. werden erst bei sehr hoher Temp. getrennt. Eine ähnliche Trennung können bei gew. Temp. gewisse Bakterien hervorbringen, welche an den Wurzeln der Leguminosen leben, infolgedessen die Leguminosen befähigt sind, den Stickstoff der Luft zu verwerten, bzw. zu Eiweiß zu verarbeiten (stickstoffsammelnde Bakterien), während andere Pflanzen u. alle Tiere 'den Luftstickstoff nicht nutzbar machen können; Reinkulturen dieser Bazillen dienen als Nitragin zur Impfung der mit Leguminosen bepflanzten Felder, da die betr. Bakterien nicht allgemein verbreitet sind.

Auf indirektem Wege bildet Stickstoff viele Verb., von denen namentlich organische in so großer Anzahl dargestellt sind, daß man, wie von einer Chemie des Kohlenstoffs (S. 4), auch von einer Chemie des Stickstoffs sprechen kann. Der Stickstoff der Luft bildet jetzt das Ausgangsmaterial zur Darst. der für den Ackerbau wichtigen Düngemittel Kalkstickstoff (s. Ammoniak) u. Kalziumnitrat.

Erkenn. Nur an der Abwesenheit aller derjenigen Kennzeichen, welche andere Gase charakterisieren.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Ammoniak, NH_3 . Hydroxylamin, $\text{NH}_2(\text{OH})$.
Hydrazin, N_2H_4 . Azoimid, N_3H .

Ammoniak, NH_3 . *Vork.* In geringer Menge, meist gebunden an Säuren, in der Luft, im Regenw., im Erdboden (von dem es in das Quellw. gelangt), in einigen Mineralw. (Nauheim, Eilsen), im Karnallitsalze, in den Vulkangasen, im Tierreiche im Magen- u. Darminhalt u. in vielen Organen, in größeren Mengen im Guano; Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ findet sich im Steinkohlenruß u. als das Mineral Maskagnin.

Bild. Nitrate u. Nitrite des Ammoniaks entstehen in geringer Menge durch Einwirkung des elekt. Funkens auf feuchte Luft, z. B.: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N} + \text{O} = 2\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ (S. 184).

Bei der dunklen elekt. Entladung oder in nasz. Zustände vereinigen sich N- u. H-Gas zu Ammoniak.

Z. B. wenn man Zink in sehr verd. Salpetersäure löst (s. S. 188) oder leichter, durch Erwärmen verd. Salpetersäure mit fein gepulvertem Aluminium, Zink, Eisen bei einem Überschuß starker Basen; durch den H, der sich dabei entwickelt, z. B. $\text{Al} + 3\text{NaOH} = \text{Al}(\text{NaO})_3 + 3\text{H}$, wird zuerst die Salpetersäure zu N reduziert: $\text{HNO}_3 + 5\text{H} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}$, welcher sich im nasz. Zustande dann mit nasz. H zu NH_3 verbindet.

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

Bei der Fäulnis org., stickstoffhaltiger Stoffe oder bei

deren L
oder b
derselb
treffen
daher
Fr
durch
Ammon
Vi
 NH_3
Da
Stein
Neben
kohle
Erhitz
handen
Gases
Lös.
 2NH_3
dampf
durch
mit st
 NaOH
Kalk)
diese
frei, v
2.
glühen
(Kalks
Wasse
E
eigent
es ist
aufge
(= 0,
-80°
F
u. fin
Anw.
G
lume

deren Erhitzen unter Luftabschluß (bei deren trockener Dest.) oder bei deren Glühen mit starken Basen oder beim Kochen derselben mit konz. Schwefelsäure (s. Elementaranalyse) treffen ebenfalls nasz. N u. H zusammen u. es entsteht daher freies Ammoniak, bzw. Ammoniumsulfat.

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

Viele Metallnitride (S. 173) bilden bei Einw. von W. NH_3 , z. B. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{HOH} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$.

Darst. 1. Aus dem bei der trocknen Dest. der Steinkohlen (Koks- und Leuchtgasfabrikation) als Nebenprodukt gewonnenen rohen Ammoniak; Steinkohle enthält gegen 1,5 Proz. gebundenen N, welcher beim Erhitzen größtenteils mit dem ebenfalls in ihr gebunden vorhandenen H Ammoniak bildet; beim Leiten des entweichenden Gases (Leuchtgases) durch W. wird das NH_3 absorbiert, die Lös. (Gaswasser) wird mit Schwefelsäure neutralisiert: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (S. 177), u. zur Trockne verdampft; das zurückbleibende rohe Ammoniumsulfat wird durch Sublimation gereinigt u. dann zerlegt durch Erhitzen mit starken Basen, z. B. mit den Alkalihydroxyden KOH, NaOH, oder dem billigeren Kalziumhydroxyd (gelöschtem Kalk); z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$; diese stärkeren Basen machen die schwächere Base NH_4OH frei, welche sofort in $\text{NH}_3 + \text{HOH}$ zerfällt.

2. Aus dem Stickstoff der Luft, in dem man diesen über glühendes Kalziumkarbid, CaC_2 , leitet, wodurch Kalziumcyanamid (Kalkstickstoff) entsteht: $\text{CaC}_2 + 2\text{N} = \text{C} + \text{CaCN}_2$, welches mit Wasserdampf Ammoniak abspaltet: $\text{CaCN}_2 + 3\text{HOH} = \text{CaCO}_3 + \text{NH}_3$.

Eigensch. Feucht alkalisch reagierendes Gas, dessen eigentümlicher Geruch selbst kleine Mengen erkennen läßt; es ist 0,59 mal so schwer als Luft u. muß über Quecksilber aufgefangen werden, da 1 Volum W. bei 15° 730 Volume (= 0,52 Gewtle.) NH_3 löst; bei -34° wird es flüssig, bei -80° kristallinisch.

Flüss. Ammoniak verbraucht daher beim Vergasen viel Wärme u. findet, da es bei 10° schon unter 7 Atm. Druck erhalten wird, Anw. in den Eiszeugungsmaschinen von CARRE u. LINDE.

Glühhitze oder andauernde elekt. Funken zerlegen 2 Volume NH_3 -Gas in 1 Volum N- u. 3 Volume H-Gas (S. 175)

u. anderseits entsteht es aus letzteren Gasen durch den elekt. Funken (umkehrbare Reaktion).

Auch bei der Elektrolyse der wässerigen Lös. von NH_3 erhält man 1 Volum N-Gas auf 3 Volume H-Gas.

Es ist sehr reaktionsfähig u. viele Metalloide (S. 179) u. Metalle können seine H-Atome ersetzen; z. B. entsteht beim Leiten von trockenem Ammoniakgas über erhitztes Kalium Kaliumamid: $\text{K} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{K} + \text{H}$, über erhitztes Magnesium Magnesiumnitrid: $3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}$; diese Nitride entwickeln mit W. wieder Ammoniak.

Durch Ersatz der H-Atome des NH_3 durch anorg. oder org. Radikale entstehen zahlreiche Derivate desselben, z. B. Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, Sulfamid, $\text{H}_2\text{N}^+\text{SO}_3^-\text{NH}_2$, Nitramid, NH_2NO_2 usw. (s. S. 157 u. org. Chemie).

Ferner können sich ein oder mehrere Mol. NH_3 an die Salze vieler Schwermetalle anlagern zu sog. Metallammoniakverb. (s. diese), in denen die NH_3 -Mol. oft so fest gebunden sind, daß sie durch starke Basen nicht mehr ausgetrieben werden.

Ammoniak ist an der Luft nicht brennbar, hingegen brennt es in Flammen geleitet weiter, da es hierdurch auf seine Verbrennungstemp. erhitzt wird; es ist daher auch in reinem O brennbar u. umgekehrt O in Ammoniak: $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$. Ein Gemisch von Ammoniakgas u. Sauerstoff explodiert beim Entzünden.

Chlorgas entzündet sich in Ammoniakgas unter Bild. weißer Dämpfe von Ammoniumchlorid (s. S. 172.3).

Mit Sauerstoff gemischt über erhitzten Platinschwamm geleitet geht es in Salpetersäure über: $\text{NH}_3 + 4\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Hypochlorite (z. B. Chlorkalk) oder Hypobromite machen aus NH_3 dessen N frei (Prozeß S. 173.3).

Salmiakgeist, Ätzammoniak, heißt die wäss. Lös. des Ammoniaks, deren spez. Gew. um so kleiner ist, je größer ihr Ammoniakgehalt ist; sie hat den Geruch des Ammoniaks, reagiert alkalisch, fällt aus den Lös. der Schwermetallsalze deren Hydroxyde, z. B. $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{FeOH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, verhält sich also wie eine starke Base u. kann als eine wäss. Lös. von Ammoniumhydroxyd, NH_4OH (entspr. KOH) gelten; diese Verb. ist zwar frei nicht bekannt, wohl aber org. Derivate derselben, die sog. Ammoniumbasen (s. Abt. 3), welche sich ebenfalls wie die Basen KOH oder NaOH verhalten.

*L
hydri
enthält
lichen,
*L

Sa
als fe
gibt n
größte
erst in

NH

2 N

NH

2 N

In

die G

sie de

nennt

Salze

En

sowie

an de

einer

Papier

sprün

2.

in ein

(Nebel

3.

menge

Fällun

4.

Hy

chem

Es

Salpet

Einw.

bei de

Es

HNO_3

nitrit

+ KNO_3

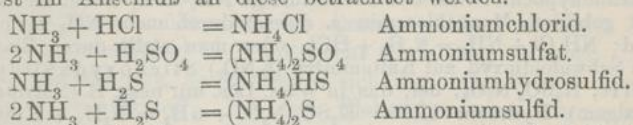
droxyl

Ar

*Liquor Ammonii caustici, Ammonia, Ammonium hydricum solutum, Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0,96, enthält 10 Gew.-Proz. NH_3 u. wird durch Verdünnen des käuflichen, konz. Salmiakgeistes mit W. erhalten.

*Liquor Ammonii anisatus enthält auch Wg. u. Anethol.

Salze des Ammoniaks. Ammoniak besitzt sowohl als feuchtes Gas als auch in Lös. stark bas. Eigensch. u. gibt mit Säuren durch direkte Addition Salze, welche die größte Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, u. deshalb erst im Anschluß an diese betrachtet werden.



In den Salzen des Ammoniaks verhält sich also die Gruppe NH_4 wie ein einwertiges Metall, indem sie den H der Säuren unter Salzbildung ersetzt; man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium, und die Salze des Ammoniaks Ammoniumsalze.

Erkenn. 1. Freies NH_3 ist am Geruch zu erkennen, sowie an der Braunfärbung, die feuchtes Kurkumapapier u. an der Blaufärbung, die feuchtes, rotes Lackmuspapier in einer ammoniakhaltigen Atm. erleidet; später nehmen die Papiere, infolge der Verdunstung des NH_3 , wieder ihre ursprüngliche Farbe an (Unterschied von nichtflüchtigen Basen).

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

3. In wäss. Lös. erkennt man die geringsten Ammoniakmengen oder deren Verb. an der braunroten Trübung oder Fällung durch NESSLERSches Reagens (s. dieses).

4. Erkennung in seinen Verb. s. „Ammoniumsalze“.

Hydroxylamin, $[\text{NH}_2(\text{OH})]$, Oxyammoniak, ist NH_3 , in welchem 1 Atom H durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wurde.

Es bildet sich als Zwischenprodukt bei der Reduktion verd. Salpetersäure (HNO_3) zu Ammoniak durch nasz. H (z. B. durch Einw. von Zinn, s. S. 188): $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$, ferner bei der Zersetzung von Knallquecksilber (s. dieses) durch HCl.

Es wird dargestellt durch Elektrolyse von in H_2SO_4 gelöster HNO_3 oder aus dem durch Einw. von Alkalihydrosulfit auf Kaliumnitrit entstehenden hydroxylamindisulfonsauren Kalium: $2\text{KHSO}_3 + \text{KNO}_2 = \text{KOH} + \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH})$, welches beim Erhitzen mit W. Hydroxylamin abspaltet: $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH}) + 2\text{HOH} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{KHSO}_4$.

Es bildet explosive, bei 33° schmelzende, stark reduzierende schwach basische, zerfließliche Krist., geruchlos, brennbar, leichtlösl. in W., durch nasz. H geht es in NH_3 über. Mit org. Verb., die CO-Gruppen enthalten, bildet es charakt. Verb. u. dient daher zum Nachweis dieser Gruppen (s. Aldehyde u. Ketone).

Hydroxylaminsalze entstehen durch direkte Vereinigung eines Hydroxylaminmoleküls mit je einem H-Atom der Säure, z. B. Hydroxylaminchlorid, $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$; sie bilden leichtlösl., giftige, reduzierende, im Gegensatz zur freien Base beständige Krist.

Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, Diamid, entsteht bei der Einw. von Natriumhypochloritlös. auf überschüssige NH_3 -Lös., wobei das zuerst gebildete Monochloramin (s. dieses) durch mehr NH_3 zerlegt wird: $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$; oder man stellt durch Einw. von Schwefeldioxyd auf Kaliumnitrit (KNO_2) Stickoxydkaliumsulfid, $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_2$, her, das in wäss. Lös. mit nasz. H (Natriumamalgam) Hydrazin bildet: $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Durch frakt. Dest. der Lös. erhält man Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei der Dest. im Vakuum mit Bariumoxyd wasserfreies Hydrazin liefert.

Es bildet eine eigentümlich riechende, stark basische, reduzierende, ätzende Flüss., leichtlösl. in W., schon bei gew. Temp. flüchtig, bei 113° sied., bei 1° krist., bei 300° noch beständig.

Hydrazinsalze entstehen durch direkte Addition des Hydrazins mit Säuren in zwei leichtl., stark reduzierenden Arten, die man entweder so entstanden annehmen kann, daß das zweiwertige Radikal Diammonium, $\text{H}_2\text{N}^+\text{NH}_2^-$, je zwei H-Atome einer Säure ersetzt, z. B. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, oder daß das einwert. Radikal $\text{H}_2\text{N}^+\text{NH}$ ein H-Atom einer Säure ersetzt, z. B. $\text{H}_2\text{N}^+\text{NHJ}$, $(\text{H}_4\text{N}^+\text{NH})_2\text{SO}_4$; letztere Salze sind die beständigeren.

Stickstoffwasserstoffsäure, $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, Azoimid.

Darst. 1. Eine eiskalte Lös. von salpetriger Säure (HNO_2), wird in eiskalte Hydrazinlös. gegossen: $\text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Ammoniakgas über erhitztes Natriummetall geleitet, gibt Natriumamid, NH_2Na , welches in Stickoxydulgas, N_2O , erhitzt, das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure liefert: $2\text{NH}_2\text{Na} + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$; durch Dest. dieses Salzes mit verd. Schwefelsäure erhält man eine wäss. Azoimidlös.

3. Durch Einw. einer Lös. von Chlorstickstoff in Benzol (s. unten) auf Hydrazin: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NCl}_3 = \text{N}_3\text{H} + 3\text{HCl}$.

Das so erhaltene Azoimid läßt sich durch vorsichtige Dest. u. Behandeln des Destillats mit Kalziumchlorid entwässern.

Eigensch. Bei 37° siedende, ätzende, giftige Flüss., unerträglich riechend, mit glühenden Stoffen, häufig auch von selbst, heftig explodierend; nur die wäss. Lös. läßt sich gefahrlos aufbewahren; sie löst alle Metalle, welche HCl löst.

Stickstoffwasserstoffsäure Salze, Azide, sind denen der Chlorwasserstoffsäure sehr ähnlich, abgesehen davon, daß sie alle leicht explodieren. Die Verb. mit Hydrazin, bzw. mit Ammoniak, führen zu Verb. N_5H_5 ($= \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_3\text{H}$) u. N_4H_4 ($= \text{NH}_3 + \text{N}_3\text{H}$).

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Diese Verb. sind als substituiertes N_3H (Azide) oder NH_3 (Amide) zu betrachten, z. B. Azojodid, N_3J , aus Silberazid, N_3Ag , durch Jod, Azochlorid, N_3Cl , aus Natriumazid durch angesäuerte Natriumhypochloritlös. entstehend; außer den Endprodukten dieser Substitution kennt man noch Zwischenprodukte, z. B. Monochloramin, NH_2Cl , bei der Einw. von wäss. NH_3 -Lös. auf Natriumhypochloritlös. sich bildend: $NH_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$ (s. auch Jodstickstoff). Auch die entspr. Bromverb. sind bekannt.

Chlorstickstoff, NCl_3 , Trichloramin. *Darst.* Leitet man Chlor in überschüssige Ammoniaklös., so bildet sich Ammoniumchlorid u. N entweicht (S. 172.3); ist aber Chlor im Überschusse, so verbindet sich der nasz. N mit dem Cl zu Chlorstickstoff. Bei der Elektrolyse von Ammoniumchlorid entsteht es durch Einw. des an der Anode freiverdenden Chlors: $NH_4Cl + 6Cl = NCl_3 + 4HCl$.

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

Jodstickstoff, NJ_3 , sowie die Zwischenprodukte NHJ_2 , NH_2J , $N_2H_4J_3 (= NH_3 + NJ_3)$, entstehen bei Einw. der entspr. Mengen J auf Ammoniaklös. als schwarze Pulver, trocken heftig explodierend.

c. Gemenge mit Sauerstoff.

Atmosphärische Luft besteht in Volum-Proz. aus 78,1 Stickstoff, 0,9 Argon, 21 Sauerstoff oder in Gewichtsproz. aus 75,5 Stickstoff, 1,3 Argon, 23,2 Sauerstoff.

Außerdem enthält Luft stets als Beimengungen etwas Wasserdampf, Kohlendioxyd, Spuren von Ammoniak, Wasserstoff, salpetrige u. Salpetersäure, sowie von den Elementen Helium, Krypton, Neon, Xenon, u. wo Steinkohlen gebrannt werden, schweflige- u. Schwefelsäure; ferner enthält sie Staub, bestehend aus kleinen org. u. anorg. Stoffteilchen, u. Mikroorganismen.

Eigensch. Luft ist, namentlich trocken, ein schlechter Leiter der Wärme u. Elekt.; 1 Volum W. löst bei 15^0 0,018 Volume Luft; ein Liter wasserfreie Luft wiegt 1,293 g, ist also $1000/1,293 = 773,4$ mal leichter als W.

Ihre Dichte auf $O_2 = 32$ bezogen ist 29,0, welche Zahl ihrem Molekulargew. entspräche, wenn sie eine chem. Verb. wäre; zur Berechnung des spez. Gew. der gasförmigen Stoffe in bezug auf

Luft als Einheit braucht man daher nur die betr. Molekulargew. durch 29,0 zu dividieren (s. S. 37).

Luft ist bei -191° zu einer bläulichen Flüss. vom spez. Gew. 0,995 verdichtbar (S. 79), welche so langsam verdunstet, daß die dabei zurückbleibende Luft (bzw. der zurückbleibende O, S. 132.1) nicht auf ihren Erstarrungspunkt (von etwa -250°) abgekühlt wird; dies wird erst durch Verdunsten im Vakuum oder durch Abkühlen mit flüss. H möglich, wobei ein farbloser Kristallbrei entsteht.

Fast alle flüss. u. gasförmigen Stoffe werden beim Abkühlen durch flüss. Luft fest, chem. Umsetzungen werden bei der Temp. derselben verlangsamt oder aufgehoben.

Die Verflüssigung der Luft wird durch die Anw. des Gegenstromapparats (S. 79) sehr erleichtert u. findet flüss. Luft schon techn. Anwendung; da flüss. Luft sehr langsam verdunstet, so kann sie in offenen, gut isolierenden (sog. DEWARschen) Gefäßen verschickt werden; in eisernen verschlossenen Gefäßen kann sie nicht, wie viele andere verflüssigte Gase, versandt werden, da sie schon über -140° durch keinen Druck mehr verdichtbar ist, also alle geschlossenen Gefäße zertrümmert.

Das Verhältnis, in welchem Stickstoff, Sauerstoff u. Argon die Luft bilden, ist im Freien überall nahezu das gleiche, so daß man annehmen könnte, Luft sei eine chem. Verb. dieser Elemente; trotzdem ist Luft als ein Gemenge der betr. Gase zu betrachten, u. ihre Zusammensetzung ist infolge der Diffusion der Gase (S. 47) stets nahezu dieselbe.

Durch Atmung, Verbrennung, Fäulnis, Verwesung wird der Luft zwar viel Sauerstoff entzogen u. als Kohlendioxyd wieder zugeführt, aber die grünen Pflanzenteile nehmen das Kohlendioxyd auf u. zersetzen es unter Abscheidung von freiem Sauerstoff, indem sie den Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden.

Folgendes Verhalten der Luft beweist, daß sie keine chem. Verb., sondern ein Gemenge ist.

1. Mischt man O, N u. A im Verhältnis wie sie Luft bilden, u. läßt den elekt. Funken durchschlagen, so findet keine Wärmetönung (S. 97) statt u. das Gemenge zeigt alle Eigensch. wie vorher.
2. Die Gewichtsmengen von O, N u. A stehen zueinander weder im einfachen noch im multiplen Verhältnis ihrer Atomgew.
3. Schüttelt man Luft mit W., so löst sich darin mehr O wie N; treibt man die Luft durch Kochen aus u. bestimmt ihre Zusammensetzung, so findet man, daß sie jetzt 35 Volumproz. O enthält (wichtig für Wassertiere); eine chem. Verb. müßte in W. gelöst, ihre Elemente in demselben Verhältnis enthalten, wie ungelöst.

4. Verflüssigte Luft gibt beim Verdunsten in offenen Gefäßen zuerst fast allen N ab (S. 132.1) u. erst dann entweicht der O.

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

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

1. Bestimmung des Stickstoffs und Sauerstoffs.

a. Indem man ein bestimmtes Volum Luft in einer an einem Ende geschlossenen u. mit Teilung versehenen Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber absperrt u. dann genügend H zuführt; läßt man nun zwischen zwei in die Röhre führenden Platinspitzen einen elekt. Funken überspringen, so entsteht unter Explosion W., u. das Volum der Gase vermindert sich nach dem Erkalten dementspr., z. B. 100 Volume Luft + 50 Volume H hinterlassen nach der Explosion 87 Volume Gas. Es sind demnach 63 Volume des Gases zu W. verdichtet worden, u. der dritte Teil hiervon = 21 Volume ist die in 100 Volumen Luft enthaltene Menge O.

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

2. Bestimmung des Wasserdampfes.

a. Physikalisch mit dem Hygrometer oder Psychrometer.

b. Chemisch, neben Kohlendioxyd, indem man aus einem kalibrierten Gefäße ein bestimmtes Volum W. auslaufen u. dafür Luft nachströmen läßt, welche vorher durch mit Kalziumchlorid u. dann durch mit Kaliumhydroxyd gefüllte Röhren geleitet wurde. Die Gewichtszunahme der Kalziumchloridröhren ergibt den Gehalt des durchgeleiteten Luftvolums an W., die der Kaliumhydroxydröhren an Kohlendioxyd.

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

b. Man füllt eine große Glasflasche, deren Rauminhalt genau bestimmt ist, mit der zu prüfenden Luft, setzt eine gemessene Menge Bariumhydroxydlös. zu, verschließt u. schüttelt, wobei alles Kohlendioxyd absorbiert u. als Bariumkarbonat abgeschieden wird: $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Der Gehalt der Bariumhydroxydlös. an Bariumhydroxyd ist nach dem Versuche geringer als vorher, u.

indem man denselben in beiden Fällen ermittelt, kann man aus der Differenz die Menge des absorbierten Kohlendioxids berechnen.

d. Verbindungen mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul,	N_2O .	Untersalpetrige Säure,	HNO .
Stickstoffoxyd,	NO .	—	—
Stickstofftrioxyd,	N_2O_3 .	Salpetrige Säure,	HNO_2 .
Stickstoffdioxyd,	NO_2 .	—	—
Stickstoffpentoxyd,	N_2O_5 .	Salpetersäure,	HNO_3 .
—	—	Übersalpetersäure,	HNO_4 .

Stickstoffoxydul, Stickoxydul, N_2O oder $O \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix}$.

Bild. Neben Stickoxyd, NO , bei der Einw. stark verd. (etwa 18proz.) HNO_3 auf viele Metalle (s. S. 188).

Darst. Durch Erhitzen von festem Ammoniumnitrat: $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ (s. Darst. von N , S. 173.2).

Eigensch. Geruchloses, neutrales Gas, 1,52 mal schwerer wie Luft, süßlich schmeckend, bei -88° flüssig werdend, bei -103° weiße Krist. bildend. Eingeatmet erzeugt es angenehme Betäubung ohne Nachwirkung u. heißt daher auch Lach- oder Lustgas.

Erhitzt zerfällt es leicht in $N_2 + O$, weshalb viele entzündete Stoffe (Kerzen, Phosphor, Schwefel) darin so intensiv wie in O verbrennen; mit dem gleichen Volum H gemischt explodiert es beim Anzünden: $N_2O + 2H = H_2O + 2N$.

Es unterscheidet sich aber vom Sauerstoff dadurch, daß schwachbrennender Schwefel darin erlischt, da er nicht die zur Zerlegung des Gases in $N_2 + O$ nötige Wärme entwickelt, ferner daß 1 Volum W . bei 15° 1 Volum desselben löst u. daß es mit Stickoxyd kein rotes Stickstoffdioxydgas bildet.

Erhitzt man Natrium in einem abgesperrten Volum Stickoxydul, so verbrennt es zu Natriumoxyd, u. es bleibt ein dem angewandten Volum gleiches Volum Stickstoff zurück. Da nun 2 Volume Stickoxydul 44 Gewichtst. wiegen u. 2 Volume Stickstoff = 28 Gewichtst., so muß der gebundene Sauerstoff 16 Gewichtst. = 1 Volum betragen, u. es ergibt sich hieraus die Formel N_2O .

Untersalpetrige Säure, Nitrosylsäure, HNO , richtiger $H_2N_2O_2$ oder $HO-N=N-OH$, entsteht nicht aus $N_2O + H_2O$, aber zerfällt in diese (s. unten). In Lös. erhält man sie durch Einw. von salpetriger Säure auf Hydroxylamin: $HNO_2 + NH_2OH = 2HNO + H_2O$, wasserfrei beim Behandeln von Silberhyponitrit, $Ag_2(NO)_2$, mit einer Lös. von HCl in $\ddot{A}$., wobei $Ag_2(NO)_2$ in $2AgCl$ u. $H_2N_2O_2$ zerfällt, die nach dem Verdampfen des $\ddot{A}$. als leicht explodierende, dicke Flüss. erhalten wird, die beim Abkühlen krist.

Untersalpetrigsaure Salze oder Hyponitrite entstehen durch Einw. von Kaliumamalgam auf die wäss. Lös. der Nitrate

oder Nitrite u. Abdampfen der Lös. zur Kristallisation; aus den Lös. der Alkalihyponitrite fällt Silbernitrat hellgelbes Silberhyponitrit. Beim Zersetzen der Salze mit Schwefelsäure zerfällt die freiwerdende untersalpetrige Säure sofort z. T. in $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$, z. T. nach der Gleichung $3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$.

Stickstoffoxyd, Stickoxyd, NO. *Bild.* Es ist das Hauptprodukt der Einw. von Metallen u. manchen Metalloiden auf Salpetersäure (S. 188), welche je nach ihrer Konz. durch den dabei entstehenden, nasz. H zu versch. Oxyden des Stickstoffs, bzw. selbst zu Ammoniak reduziert wird. Bild. durch Einw. des elekt. Funkens, bzw. des elekt. Flammenbogens, auf trockne Luft s. S. 173, durch Einw. von Salpetersäure auf Ferrosulfat s. S. 189.2.

Darst. 1. Durch Einw. von mäßig verd. (etwa 35 Proz.) Salpetersäure auf Kupfer: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

Durch Einleiten in eine wäss. Lös. von Ferrosalzen, in der es unverändert löslich ist u. nachfolgendes Erhitzen dieser Lös., wobei reines NO entweicht, trennt man die bei der Darst. mitentstandenen anderen Oxyde des Stickstoffs.

2. Im großen aus trockner Luft durch den elekt. Flammenbogen zur Gewinnung von Salpetersäure (s. S. 186.3).

Eigensch. Neutrales Gas, 1,04 mal schwerer als Luft, bei -154° flüssig, bei -167° kristallinisch werdend, in 20 Volume W. von 15° löslich. Erhitzt zerfällt es leicht in N + O (analog dem Stickoxydul), weshalb viele entzündete Stoffe (Phosphor, Magnesium) darin so intensiv wie in Sauerstoffgas verbrennen.

Da es aber zur Zerlegung höhere Temp. erfordert, wie Stickoxydul, so erlöscht darin eine brennende Kerze u. auch starkbrennender Schwefel, ferner verbrennt es mit H gemischt beim Entzünden ohne Explosion: $\text{NO} + 2\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}$.

Von allen anderen Gasen unterscheidet sich Stickstoffoxyd dadurch, daß er sich bei O-Zutritt durch Bild. von Stickstoffdioxidgas braungelb färbt, weshalb man durch dasselbe Spuren von O in Gasgemengen nachweist.

Mit Schwefelkohlenstoff gemischt u. entzündet verbrennt es mit intensiv blauer, an chem. wirksamen Strahlen reicher Flamme: $\text{CS}_2 + 6\text{NO} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 6\text{N}$.

Beim Erhitzen von Natrium in einem abgesperrten Volum NO bleibt die Hälfte des angewandten Volum als Stickstoff übrig, woraus sich die Formel ähnlich wie für Stickstoffoxydul feststellen läßt.

Mit Chlor bildet es braunes, flüss. Nitrosylchlorid, $\text{NO}^\cdot\text{Cl}$, das Säurechlorid (S. 120) der salpetrigen Säure, $\text{NO}^\cdot\text{OH}$.

Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 .

Darst. 1. Gleiche Volume Stickstoffoxyd- u. Stickstoffdioxydgas oder 4 Volume Stickstoffoxyd u. 1 Volum O-Gas werden gemischt: $NO + NO_2 = N_2O_3$. $2NO + O = N_2O_3$.

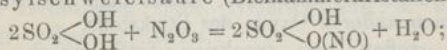
2. Durch Mischung von Natriumnitritlös. mit Schwefelsäure: $2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + N_2O_3$.

3. Durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure: $As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4$ (Arsensäure).

Eigensch. Rotbraunes Gas, bei $3,5^0$ zu einer grünen Flüss. verdichtbar, welche bei starker Abkühlung blau wird u. in flüssiger Luft zu blauen Krist. erstarrt.

Bei Gegenwart von W. zerfällt das Stickstofftrioxydgas mit zunehmender Temp. immer mehr in $NO + NO_2$, so daß das nach vorstehenden Methoden erhaltene, feuchte Gas ein Gemenge von gleichen Mol. $NO + NO_2$ ist, die erst beim Abkühlen flüss. Stickstofftrioxyd bilden.

Schwefelsäure absorbiert N_2O_3 (bzw. $NO_2 + NO$) unter Bild. von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkristallen, S. 154):



die Lös. von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure heißt nitrose Säure u. ist unverdünnt sehr beständig.

Salpetrige Säure, HNO_2 oder O^-N^+OH . *Vork.* Als Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 , in geringer Menge in der Luft, im Regenwasser, in vielen Quellwässern; in manchen Pflanzensäften, sowie im Nasenschleim u. Speichel finden sich Nitrite.

Bild. Ammoniumnitrit entsteht in kleiner Menge beim Verdunsten von W., bei der Einw. des elekt. Funkens auf feuchte Luft (Vork. im Gewitterregenw.), bei allen Verbrennungsprozessen u. langsamen Oxydationen in feuchter Luft (z. B. beim Liegen des Phosphors, Rosten des Eisens), $2N + 2H_2O = NH_4NO_2$, u. bei der Elektrolyse von lufthaltigem W.

Darst. u. Eigensch. Flüssiges Stickstofftrioxyd gibt mit wenig eiskaltem W. eine blaue Flüss., welche jedenfalls HNO_2 enthält, da sie bei gew. Temp. oder durch viel W. folgendermaßen zerfällt: $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$.

Salpetrige Säure, bzw. ihre Zersetzungsprodukte wirken oxydierend, bleichen daher Pflanzenfarbstoffe u. machen aus Jodsalzen Jod frei: $2KJ + 2HNO_2 = 2KOH + 2J + 2NO$; anderseits wirkt sie reduzierend, wobei Salpetersäure, HNO_3 , bzw. NO_2 , entsteht; z. B. entfärben angesäuerte Lös. der

Nitrite
2KMn

Sa
sie ent
Basen,
mit So
farblos
salpetr
+ NO
frei, we

Er
mit Sch
2.
säuern
3.
bald tie
Reaktio

Sti
misch
stärker

Da
+ O,
u. leite
sich ab

Eig
giftige
frei m
1,5 ma

Mi
Volum
Mol. ü
St
Flüss.

erstarr
folge z
siedet

(N
säure
tracht
blaue
von g
da dan
Sti
man d

Nitrite durch Reduktion Kaliumpermanganatlös.: $5\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite sind beständiger; sie entstehen beim Sättigen der wäss. Lös. von HNO_2 mit Basen, mehrere auch beim vorsichtigen Erhitzen ihrer Nitrate; mit Schwefelsäure entwickeln sie rotes NO_2 , gemengt mit farblosem NO , indem die Schwefelsäure der freigemachten salpetrigen Säure sofort das W. entzieht: $2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$; schwächere Säuren machen salpetrige Säure frei, welche aber sofort zerfällt: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

Erk. 1. Die wäss. Lös. der Nitrite wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Jodkaliumstärkekleister gebläut.

2. Metaphenylendiamin färbt Nitritlösungen nach dem Ansäuern intensiv gelb (Nachweis neben HNO_3).

3. Ferrosulfatlös. gibt mit neutralen Lös. der Nitrite gemischt bald tiefbraune Färbung von $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{NO}$, während Nitrate diese Reaktion nur in saurer Lös. geben (S. 189).

Stickstoffdioxid, NO_2 , Stickstoffperoxyd. *Bild.* Gemischt mit NO bei der Einw. von Salpetersäure (45proz. u. stärker) auf die meisten Metalle u. viele Nichtmetalle.

Darst. Man erhitzt Bleinitrat: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$, oder mischt 2 Volume Stickoxyd- u. 1 Volum O-Gas u. leitet die Gase durch eine abgekühlte Röhre, in der sie sich als NO_2 (bzw. N_2O_4 , s. unten) verflüssigen.

Eigensch. Rotbraunes, erstickend riechendes, ätzendes, giftiges u. stark oxydierendes Gas, daher aus Jodiden Jod frei machend u. die Verbrennung vieler Stoffe unterhaltend, 1,5mal schwerer als Luft, in W. mit saurer Reaktion lösl.

Mit abnehmender Temp. wird es immer heller, wobei das Volumgew. stetig zunimmt, indem immer mehr NO_2 -Mol. in N_2O_4 -Mol. übergehen, u. verdichtet sich zuletzt zu reinem

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , welches bei 0° eine hellgelbe Flüss. bildet, die bei weiterem Abkühlen zu farblosen Krist. erstarrt, welche bei -10° schmelzen; über 0° wird die Flüss., infolge zunehmender Entstehung von NO_2 , immer gelber, bei 26° siedet sie u. bei 140° besteht sie nur noch aus NO_2 (s. S. 164).

$(\text{N}_2\text{O}_4)_2$ ist als das gemischte Anhydrid der Salpetersäure u. salpetrigen Säure ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{N}_2\text{O}_4$) zu betrachten, denn mit eiskaltem W. bildet es Salpetersäure u. blaue salpetrige Säure: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$; mit W. von gew. Temp. bildet es hingegen Salpetersäure u. Stickoxyd, da dann die mitentstandene HNO_2 weiter zerfällt (Prozeß S. 184).

Stickstoffpentoxyd. Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , erhält man durch Leiten von trockenem Chlorgas über getrocknetes Silber-

nitrat bei 60°: $2\text{AgNO}_3 + 2\text{Cl} = 2\text{AgCl} + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}$, oder durch Dest. 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 W. und verbindet sich damit zu Metaphosphorsäure (HPO_3), welche nicht flüchtig ist, während N_2O_5 überdestilliert u. sich aus dem Destillate beim Abkühlen in prismatischen Krist. abscheidet; dieselben schmelzen bei 30°, zersetzen sich bei etwas höherer Temp. langsam, bei schnellem Erhitzen, sowie beim Aufbewahren, unter Explosion zu $2\text{NO}_2 + \text{O}$.

Salpetersäure, HNO_3 oder $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$. *Vork.* Nur in ihren Salzen, den Nitraten; als Kaliumnitrat, KNO_3 (gew. Salpeter), als Kalziumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Mauersalpeter), u. in großen Lagern als Natriumnitrat, NaNO_3 (Chilesalpeter); auch manche Pflanzen u. Mineralw. enthalten Nitrate.

Bild. In geringer Menge neben etwas Ammoniumnitrat u. Ammoniumnitrit beim Durchschlagen elekt. Funken durch feuchte Luft u. bei vielen Verbrennungsprozessen in derselben; Nitrate (s. diese) entstehen bei allen Verwesungsprozessen bei Gegenwart von starken Basen.

Darst. 1. Durch Dest. der Alkalinitrate, meist des Chilesalpeters (NaNO_3) mit Schwefelsäure bei nicht über 220°: $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$ (Natriumhydrosulfat), erhält man je nach der Konz. der verwendeten Schwefelsäure die versch. starken rohen Salpetersäuren.

Wasserfreie Salpetersäure erhält man durch Dest. von konz. Salpetersäure mit 5 T. konz. Schwefelsäure im Vakuum, worauf durch eingeblasene trockne Luft die mitentstandenen Oxyde des Stickstoffs (S. 187) ausgetrieben werden.

2. Steigert man bei der Dest. die Temp. über 220°, so wirkt das Natriumhydrosulfat zersetzend auf ein zweites Mol. des Nitrats: $\text{NaHSO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$; infolge der hohen Temp. zerfällt dabei ein Teil der Salpetersäure: $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$; das NO_2 bleibt zum größten Teil in der noch unzersetzten Salpetersäure gelöst u. man erhält so die rote rauchende Salpetersäure.

3. Aus Luft zur Gewinnung von salpetersauren Salzen als Düngemittel an Stelle des Chilesalpeters. Der Flammenbogen eines elekt. Wechselstroms nimmt Scheibenform an, wenn man ihn sich im magnetischen Felde bilden läßt; durch solche Flammenscheiben von etwa 2 m Durchmesser, welche in Öfen aus Granit eingeschlossen sind, wird ununterbrochen ein kräftiger Luftstrom geleitet (s. Stickoxyd), wobei Stickoxyd entsteht, das mit dem überschüssigen Luftsauerstoff sofort in Stickdioxyd übergeht.

Beim Leiten durch W. zerfällt das NO_2 in Salpetersäure u.

Stickox
wieder
der wä
(CaCO_3)
bald als
Ge
spez. G
Re
hält 68
Ro
fuman
Fa
1,52, e
 HNO_3 -I
Ve
25 Proz
Eig
stark
Gew.,
Zerfall
Der
erst W
(S. 55),
 HNO_3 ,
lange H
Ihr
Stickdi
sie au
Lichte,
76,1 P
sie ein
sie vie
u. pfla
H-Atom
(Nitric)
Sie
des Sil
sofern
oxydier
u. die
Oxyde
höhere
zu NH
Bei

Stickoxyd (s. S. 184): $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$, worauf letzteres wieder nebst Luft zur Darst. von NO_2 dient; ist der HNO_3 -Gehalt der wäss. Lös. auf 50 Proz. gestiegen, so wird sie mit Kalkstein (CaCO_3) in Kalziumnitrat übergeführt, welches den Chilisalpeter bald als Düngemittel verdrängen wird.

Gew. rohe Salpetersäure, *Acidum nitricum crudum, spez. Gew. 1,38–1,40, enthält 61–65 Proz. HNO_3 .

Reine Salpetersäure des Handels, spez. Gew. 1,41, enthält 68 Proz. HNO_3 , wird durch Dest. roher HNO_3 erhalten.

Rote rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans, spez. Gew. 1,48–1,50, enthält 8–12 Proz. rotes NO_2 gelöst.

Farblose rauchende Salpetersäure, spez. Gew. 1,50 bis 1,52, enthält 94–99 Proz. HNO_3 u. wird durch Einleiten von HNO_3 -Dämpfen in reine Salpetersäure erhalten.

Verdünnte Salpetersäure, *Acidum nitricum, enthält 25 Proz. HNO_3 , hat das spez. Gew. 1,153.

Eigensch. Reine, wasserfreie Salpetersäure ist eine stark ätzende, farblose, rauchende Flüss. von 1,56 spez. Gew., bei -40° kristallisierend, bei 86° unter teilweisem Zerfall ($2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$) zu sieden beginnend.

Destilliert man stark wasserhaltige Salpetersäure, so geht zuerst W. über u. der Siedepunkt steigt allmählich bis auf 121° (S. 55), worauf eine Salpetersäure überdestilliert, welche 68 Proz. HNO_3 enthält; stärkere Salpetersäuren geben beim Erhitzen so lange HNO_3 -Dämpfe ab, bis 68proz. HNO_3 entstanden ist.

Ihr Dampf, durch glühende Röhren geleitet, zerfällt in Stickdioxid, W. u. O (s. oben); dieselbe Zersetzung erleidet sie auch teilweise beim Erhitzen oder beim Stehen am Lichte, weshalb sie sich allmählich gelb färbt. Sie entfärbt 76,1 Proz. O, der zum Teil leicht abgegeben wird, weshalb sie eines der stärksten Oxydationsmittel ist; daher enthält sie viele org. Farbstoffe (z. B. Indigo), u. zerstört tierische u. pflanzliche Gewebe in der Hitze; andererseits kann sie H-Atome vieler org. Verb. durch NO_2 -Gruppen ersetzen (Nitrierung), ohne dabei zu oxydieren.

Sie heißt auch Scheidewasser, da sie zum Trennen des Silbers von Gold dient; sie löst alle Metalle zu Nitraten, sofern sie diese nicht in unlösl. Oxyde verwandelt; ferner oxydiert sie alle Metalloide außer Fluor, Chlor, Stickstoff u. die der Argongruppe; hierbei wird sie teilweise zu den Oxyden N_2O , NO , NO_2 reduziert, u. zwar entstehen um so höhere Oxyde, je konz. die Säure ist; sehr verd. wird sie zu NH_2OH (S. 177) oder sogar zu NH_3 reduziert.

Bei der Nitratbild. durch Einw. auf Metalle bringt der dabei

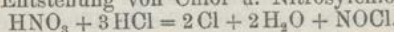
freiwerdende Wasserstoff der HNO_3 die Reduktion der noch unzersetzten HNO_3 hervor.

Z. B. entsteht mit Salpetersäure von 6 Proz. NH_3 : $4\text{Zn} + 9\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, mit Salpetersäure von 18 Proz. N_2O : $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$, mit Salpetersäure von 30 Proz. NO : $3\text{Zn} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$; mit noch stärkerer Salpetersäure entsteht namentlich NO_2 .

Rote rauchende Salpetersäure wirkt noch stärker oxydierend, als farblose Salpetersäure von gleichem HNO_3 -Gehalt; mit W. gemischt wird erstere erst blau, dann grün, dann farblos, weil aus dem gelösten NO_2 zuerst salpetrige Säure, dann Salpetersäure entsteht (S. 186); ihre Einw. auf brennbare Stoffe kann infolge der Oxydation zu deren Entzündung führen.

Salpetersalzsäure, Königswasser, Aqua Regis, Acidum chloro-nitrosus, heißt ein stark oxydierendes Gemenge von 3 T. Salzsäure mit 1 T. Salpetersäure, weil es neben fast allen anderen Metallen auch Platin u. Gold (von den Alchymisten König der Metalle genannt) löst.

Diese Wirkung tritt namentlich beim Erhitzen hervor u. beruht auf der Entstehung von Chlor u. Nitrosylchlorid (S. 184):



Salpetersaure Salze oder Nitrate erhält man durch Einw. von HNO_3 auf Metalle oder Metalloxyde; sie bilden sich überall, wo stickstoffhaltige org. Substanzen bei Gegenwart starker Basen u. Luft verwesen, indem sich in solchem alkalischen Boden gewisse Bakterien ansiedeln, welche die Fähigkeit besitzen, das bei der Verwesung zuerst entstehende Ammoniak zu Salpetersäure zu oxydieren (sog. Nitrifikation): $\text{KOH} + \text{NH}_3 + 4\text{O} = \text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Bedingungen der Salpetersäurebild. sind fast in jeder Ackererde vorhanden, weshalb sich lösl. Nitrate im Quellwasser u. den oberen Bodenschichten finden, namentlich aber in der Nähe von Ställen u. Aborten; andererseits gibt es Bakterien, welche gebildete Salpetersäure wieder zu salpetriger Säure u. dann zu NH_3 , ja sogar zu N reduzieren können (Denitrifikation); diese sog. Salpeterfresser sind die Ursache des Stickstoffverlustes bei der Zersetzung des lagernden Düngers.

Die Nitrate sind, mit Ausnahme der bas. Salze des Wismuts u. Quecksilbers, in W. lösl.; Nitron (s. dieses), eine org. Verb., ist das einzige Reagenz, welches aus den Lös. der HNO_3 oder der Nitrate die NO_3 -Ionen als Nitronnitrat fällt u. zwar in farblosen Krist. (quant. Bestimmung).

Beim starken Erhitzen zersetzen sich die Alkalinitrate

unter
Nitrate
Nitrate
Kohle
lösl. N
Er

nitrat
macht
2.

mit kor
Ferrosu
dunkle

Die
Ferrisu
Ferrosu
6 F

3.
selbst d
u. ande

Über
entsteh
oxyd: l
den sie

Ge
(Phosp
Da
welche
besteh
säure
primär

die vo
phatlö
gemen
hierbei
Wasse

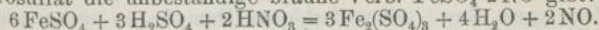
der G
hitzt,

unter Freiwerden von Sauerstoff zu Nitriten, die übrigen Nitrate unter Entw. von $\text{NO}_2 + \text{O}$ in Oxyde oder Metalle; Nitrate sind also starke Oxydationsmittel; auf glühende Kohle geworfen verpuffen sie alle; nasz. H reduziert die lösl. Nitrate zu Nitriten oder zu NH_3 (S. 175).

Erkenn. 1. Salpetersäure löst Kupfer zu blauem Kupfrenitrat unter Entweichen von rotem NO_2 -Gas; aus Nitraten macht man zuerst durch Schwefelsäure die Salpetersäure frei.

2. Mischt man eine Lös. von Salpetersäure oder Nitraten mit konz. Schwefelsäure u. schichtet auf die erkaltete Mischung Ferrosulfatlös., so bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring (Nitrite geben diese Reaktion in neutraler Lös.).

Die Salpetersäure oxydiert einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat u. bildet Stickoxyd, welches mit dem noch unzersetzten Ferrosulfat die unbeständige braune Verb. $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{NO}$ gibt:



3. Eine farblose Lös. von Diphenylamin in Schwefelsäure wird selbst durch Spuren von Salpetersäure, aber auch von NO_2 , HNO_3 u. anderen oxydierenden Stoffen tiefblau gefärbt.

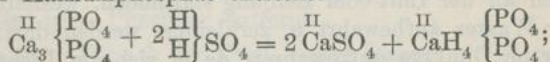
Übersalpetersäure, HNO_4 , ist nur in wäss. Lös. bekannt u. entsteht durch Einw. von salpetriger Säure auf Wasserstoffperoxyd: $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HNO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; sie macht im Gegensatz zu den sie bildenden Verb. aus verd. Lös. der Bromide Br frei.

2. Phosphor.

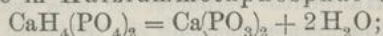
Atomgewicht 31 = P.

Gew. Phosphor. *Vork.* Nur in org. Verb. u. Salzen (Phosphaten) der Orthophosphorsäure in allen Naturreichen.

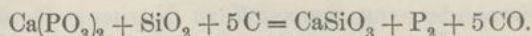
Darst. 1. Mineralphosphate oder seltener Knochenaschen, welche beide hauptsächlich aus Kalziumorthophosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bestehen (s. dieses), werden mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure behandelt, wobei unlösl. Kalziumsulfat u. gelöstes primäres Kalziumphosphat entsteht:



die vom Kalziumsulfat abgegossene, primäre Kalziumphosphatlös. wird zur Sirupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt, getrocknet u. bis zur schwachen Rotglut erhitzt; hierbei wird das primäre Kalziumphosphat (S. 125) unter Wasserabgabe in Kalziummetaphosphat verwandelt:



der Glührückstand wird mit Sand (SiO_2) zur Weißglut erhitzt, wobei aller Phosphor abgeschieden wird;



2. Durch Erhitzen von Mineralphosphaten mit Kohle u. Sand bei der hohen Temp. des elekt. Ofen findet eine direkte Reduktion der Trikalziumphosphate zu Phosphor statt: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO} + 3\text{CaSiO}_3$.

Der Phosphor entweicht bei diesen Darst. als Dampf, welcher durch Einleiten in W. verdichtet wird; durch nochmalige Dest. wird er gereinigt, dann unter W. geschmolzen u. in Stangenform gegossen in den Handel gebracht.

Eigensch. Phosphor (*Phosphorus) ist durchscheinend, wachsw weich, kristallinisch (s. flüss. Krist. S. 67), frisch farblos, älter schwach gelblich, in der Kälte spröde, schwach nach Ozon riechend (s. unten), giftig; er hat das spez. Gew. 1,83, schmilzt bei 44° u. siedet bei 290° .

Das spez. Gew. seines farblosen Dampfes in bezug auf O ist = 32, u. dementspr. das Molekulargew. 124 (S. 30); da sein Atomgew. nur 31 ist, so besteht das Mol. des gasförmigen Phosphors aus 4 Atomen, jedoch ist bei sehr hoher Temp. seine Gasdichte = 62 u. entspricht dann einem zweiatomigen Phosphormolekül.

Er ist unl. in W., wenig lösl. in Ä. u. Wg., leichtl. in fetten Ölen (Oleum phosphoratum) u. Schwefelkohlenstoff; beim Verdunsten letzterer Lös. (bei Luftabschluß, da er sich sonst entzündet) erhält man ihn in regulären Krist.; im Dunkeln leuchtet er (*φῶς*, Licht u. *φῶρος*, Träger).

An feuchter Luft raucht er (Dämpfe von P_2O_5) unter Ozongeruch, indem er etwas O der Luft in Ozon verwandelt; hierbei oxydiert er sich u. zerfließt unter Bild. von phosphoriger Säure (H_3PO_3) u. Phosphorsäure (H_3PO_4).

Schon bei 50° entzündet er sich u. verbrennt zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5); die Entzündung kann schon durch Liegen an der Luft oder Reibung stattfinden, weshalb er nur unter Wasser aufbewahrt u. zerkleinert werden darf; ferner ist er im Dunkeln aufzuwahren, da er sich am Lichte unter W. mit einer Schicht von rotem Phosphor überzieht.

Salpetersäure u. Königsw. oxydieren ihn beim Erwärmen zu Phosphorsäure (S. 196), mit der Lös. starker Basen erhitzt bildet er PH_3 u. unterphosphorige Säure (S. 192).

Mit den Halogenen verbindet er sich schon bei gew. Temp. unter Flammenerscheinung (S. 161), mit den meisten Metallen bildet er beim Erwärmen Phosphide, z. B. Ca_3P_2 (Kalziumphosphid), welche durch W. zerlegt werden (S. 192.2),

oder
(s. Kupf.)
verteilt.
Metalle
nitratlö
spuren

Du
Schwefe
pentas
 P_2S_5 die
Phosph
direkten

Erk
Substan
lange,
verbun
der Ph
Dunkel
ringförm
so fin
(MITSCHER

2. Phosph
P mit

3. M
Rot
in vers
wirken
in eine
Schwef
geblieb

Eig
ist der
heißt
mikro
geschm
unl. in
veränd
Reibun
tionsfä

oder löst sich in denselben in größerer Menge auf (s. Kupfer, Zinn, Eisen); Phosphor wirkt, namentlich fein verteilt, stark reduzierend u. scheidet aus ihren Salzlös. viele Metalle oder deren Phosphide aus, weshalb mit Silbernitratlös. getränktes Papier in einer selbst nur Phosphorspuren enthaltenden Atm. durch Bild. von PAg_3 schwarz wird.

Durch Zusammenschmelzen mit den entspr. Gewichtsmengen Schwefel erhält man Phosphortrisulfid, P_2S_3 , u. Phosphorpentasulfid, P_2S_5 , als gelbliche, kristall. Stoffe, die W. zersetzt; P_2S_5 dient als Zündmasse für Zündhölzer, statt des giftigen, weißen Phosphors. Auch Nitride des Phosphors, z. B. P_3N_3 , sind auf indirektem Wege dargestellt worden.

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

2. Leitet man H über erwärmten P oder über erwärmte Phosphide, so brennt der H infolge des mitverflüchtigenden P mit charakt., hellgrüner Flamme.

3. Mit Silbernitratlös. befeuchtetes Papier wird geschwärzt.

Roter Phosphor. *Darst.* Erhitzt man gew. Phosphor in verschlossenen Röhren in Gasen, die nicht auf ihn einwirken (Kohlendioxyd, N) auf mindestens 250° , so geht er in eine rote allotrope Modif. über; durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder Alkalilauge wird etwa unverändert gebliebener gew. Phosphor entfernt.

Eigensch. Je nach der Temp. u. der Dauer der Erhitzung ist der rote Phosphor blutrot, orangerot oder braunrot; er heißt auch amorpher Phosphor, ist aber meistens mikrokristallinisch hexagonal u. bildet ein geruch- u. geschmackloses, nicht giftiges Pulver vom spez. Gew. 2,1, unl. in Schwefelkohlenstoff, fetten Ölen usw., leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft, entzündet sich nicht durch Reibung, sondern erst bei 260° . Er ist chem. wenig reaktionsfähig, z. B. wird er von verd. Salpetersäure oder Alkali-

lauge nicht angegriffen u. verbindet sich mit den Halogenen erst beim Erwärmen. Schon bei 100° verdampft er äußerst langsam unverändert; in einem nicht auf ihn einwirkenden Gase über 260° erhitzt, verdampft er, ohne vorher zu schmelzen u. geht dabei wieder in gew. Phosphor über.

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

Er ist eine polymolekulare Modif. des gew. Phosphors, deren Mol. aus mindestens 8 P-Atomen besteht. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig u. kann daher wie gew. Phosphor nachgewiesen werden.

Hellroter Phosphor, Schenckscher Phosphor, durch Erhitzen von gew. Phosphor in siedendem Phosphortribromid (175°) erhalten, besteht aus einer festen Lös. (S. 51) von PBr_3 in rotem Phosphor, hat das spezif. Gew. 2,0, ist reaktionsfähiger wie dieser, aber ebenfalls ungiftig u. dient zur Herstellung von Zündhölzern, die sich an jeder Reibfläche entzünden (s. S. 165).

Metallischer Phosphor, Hittdorfscher Phosphor, entsteht beim Erhitzen von gelbem oder rotem Phosphor in verschlossenen Röhren in Gegenwart von Blei, wobei sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auflöst u. sich beim Erkalten in metallglänzenden, dunkelbraunen Rhomboëdern ausscheidet, welche das spezif. Gew. 2,4 haben u. noch weniger aktiv sind, als roter Phosphor.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, PH_3 .

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin, PH_3 .

Darst. 1. Gemischt mit H durch Einw. von nasz. H auf Phosphor (analog dem Arsenwasserstoff, AsH_3).

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

3. Gew. durch Kochen von Phosphor mit Alkali- oder Bariumhydroxydlös.: $3\text{KOH} + 4\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$; $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

4. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure: $4\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$, oder von unterphosphoriger Säure: $2\text{H}_2\text{PO}_2 = \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

5. Aus Phosphoniumjodid (s. unten) durch Erhitzen mit Alkali-hydroxydlös.: $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{HOH}$.

Eigensch. In W. unl., giftiges, knoblauchartig riechendes, neutrales Gas, bei -86° flüssig werdend, bei -134° erstarrend, rein nicht selbstentzündlich, aber im Chlor-

u. Bromdampf sich entzündend u. mit Oxydationsmitteln selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , gebend.

Entzündet verbrennt PH_3 zu W. u. Phosphorpentoxyd (P_2O_5), welches als weißer, Ringe bildender Rauch aufsteigt. Er wirkt reduzierend u. scheidet daher aus vielen Metallsalzlös. deren Metalle (oder auch die betr. Metallphosphide) ab.

Im Gegensatz zu NH_3 ist PH_3 nur schwach basisch u. vereinigt sich direkt nur noch mit HBr u. HJ zu sog. Phosphoniumverbind., z. B. zu Phosphoniumjodid, PH_4J .

Nach 2—4 dargestellt enthält er stets kleine Mengen von selbstentzündlichem P_2H_4 , welcher sich flüssig abscheidet, wenn man das Gas durch eine abgekühlte Röhre leitet, oder zersetzt wird, wenn man das Gas durch Salzsäure oder Wg. leitet.

Läßt man den elekt. Funken durch eine mit PH_3 gefüllte Röhre schlagen, so scheidet sich roter Phosphor ab, das Volum des Gases nimmt um die Hälfte zu u. besteht aus reinem Wasserstoff: 2 Volume $PH_3 = 34$ Gewtle. geben 3 Volume $H = 3$ Gewtle., der ausgeschiedene Phosphor wiegt 31 Gewtle.

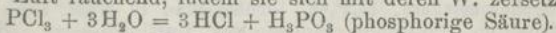
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , wird durch Abkühlen aus selbstentzündlichem PH_3 abgeschieden (s. oben) u. entsteht auch durch vorsichtige Oxydation von PH_3 . Er ist eine farblose, lichtbrechende, in W. unlösl. Flüss., bei 57° sied., an der Luft von selbst entzündlich u. zu $P_2O_5 + 2H_2O$ verbrennend. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen macht diese selbstentzündlich.

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 . In Berührung mit Kohle, Schwefel, konz. HCl , oder durch das Sonnenlicht zerfällt flüss. Phosphorwasserstoff in gasförmigen u. festen: $5P_2H_4 = 6PH_3 + P_4H_2$. Er entsteht auch beim Auflösen von Ca_3P_2 in warmer, konz. Salzsäure u. ist ein gelbes, geruchl. u. geschmackl. Pulver, bei 160° entzündlich u. dann zu $2P_2O_5 + H_2O$ verbrennend.

b. Verbindungen mit Halogenen.

Außer mit Chlor bildet P auch mit Br, J, F den Chloriden ganz ähnliche Verb., z. B. PF_3 , PF_5 usw.; man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandteile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen.

Phosphortrichlorid, PCl_3 . Beim Leiten von Chlor über schwach erwärmten Phosphor entzündet sich dieser u. bildet PCl_3 , welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Farbl. Flüss., bei 76° sied., an der Luft rauchend, indem sie sich mit deren W. zersetzt:



Phosphorpentachlorid, PCl_5 , entsteht durch Einw. von Chlor auf PCl_3 als krist., gelbliche Masse, bei 148° , ohne zu schmelzen verdampfend, die sich mit viel W. zu Phosphorsäure zersetzt: $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$; mit wenig W. zu

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, einer farbl., rauchenden, bei 107° siedenden Flüss.: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$.

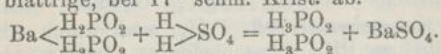
c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Phosphorsuboxyd, P_4O	—	
Phosphoroxyd, P_2O	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,	$H_4P_2O_7$
Phosphortetroxyd, P_2O_4	Unterphosphorsäure,	$H_4P_2O_6$

Phosphorsuboxyd, P_4O . Gew. Phosphor löst sich in einer Mischung von verd. Alkalilauge u. Wg. mit tiefroter Farbe auf, worauf auf Zusatz verd. Säuren P_4O als gelbes, sich an der Luft zu unterphosphoriger Säure oxydierendes Pulver ausfällt.

Phosphoroxyd, P_2O , durch Erwärmen von H_3PO_3 mit PCl_3 zu erhalten: $2H_3PO_3 + 2PCl_3 = 6HCl + P_2O_3 + P_2O$, ist ein gelbrotes amorphes Pulver u. verbindet sich nicht mit W. u. Alkalien.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 , entsteht durch Zerlegen von Bariumhypophosphitlös. (S. 192.) mit Schwefelsäure; die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lös. scheidet beim Abdampfen unter der Luftpumpe blättrige, bei 17° schm. Krist. ab.



Beim Erwärmen zerfällt sie in Phosphorsäure u. PH_3 (S. 192.), durch Sauerstoffaufnahme geht sie leicht in Phosphorsäure über u. ist daher ein starkes Reduktionsmittel. Von ihren H-Atomen läßt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbas. Säure der Struktur $H_2PO(OH)$.

Unterphosphorigsaure Salze oder Hypophosphite entstehen, neben PH_3 , beim Erwärmen von wäss. Lös. der Basen mit Phosphor (S. 192.); dieselben wirken stark reduzierend u. gehen daher leicht, z. B. an der Luft, in Phosphate über.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 , nach seiner Dampfdichte als Phosphorhexoxyd, P_4O_6 , betrachtet, entsteht beim Leiten eines langsamen, trockenen Luftstromes über schwach erhitzten Phosphor als flüchtiges, weißes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen an der Luft zu P_2O_5 verbrennt, u. mit eiskaltem W. eine Lös. der phosphorigen Säure bildet: $P_2O_3 + 3HOH = 2H_3PO_3$, mit warmem W. zerfällt es zu P, PH_3 u. H_3PO_4 ; auf 440° erhitzt, zerfällt es in roten Phosphor u. weißes kristallinisches

Phosphortetroxyd, P_2O_4 , das theoretische Anhydrid der Unterphosphorsäure, welches aber, analog dem N_2O_4 , mit W. in Phosphorsäure u. phosphorige Säure zerfällt.

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$, erhält man in wäss. Lös., wenn man feuchten Phosphor länger der Luft aussetzt. Sie ist durch ihr schwerl., saures Natriumsalz, $Na_2H_2P_2O_6$, ausgezeichnet, welches zur Abscheidung u. gleichzeitigen Trennung von der mit-entstehenden phosphorigen Säure u. Phosphorsäure dient. Das aus obigem Na-Salz mit Bariumchlorid entstehende Bariumhypophosphat gibt beim Vermischen mit verd. Schwefelsäure freie Unterphosphorsäure, die sich bei vorsichtigem Abdampfen in Krist. abscheidet.

Bei hö
Lös. un

Pho

Unterph

an feuch

dargest

Phosph

man die

phosph

schmelz

Sie

Phosph

ihren F

sie ist

Ph

falls sta

Pho

entsteh

stoff- o

flockig

anziehe

= 2HI

es zum

in der

Ort.

H_3PO_4

Phosph

Atomke

Nukleop

sich Ka

Phosph

u. im C

ralien F

phospha

Türkis,

ral Viv

wissen

schlac

enthält.

trockne

u. ande

löst in

Bild

Bei höherer Temp. oder durch freie Säuren zerfällt sie in ihren Lös. unter Aufnahme von H_2O in phosphorige u. Phosphorsäure.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 , bildet sich neben Phosphorsäure u. Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft u. beim Zersetzen der Unterphosphorsäure u. wird dargestellt durch Einw. von W. auf P_2O_3 (s. oben) oder auf Phosphortrichlorid: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$. Verdampft man die so erhaltenen Lös. unter der Luftpumpe, so scheidet sich phosphorige Säure in zerfließlichen Krist. aus, welche bei 70° schmelzen u. weiter erhitzt in H_3PO_4 u. PH_3 zerfallen (S. 192.4).

Sie geht durch O-Aufnahme, analog der H_3PO_2 , leicht in Phosphorsäure über u. wirkt daher sehr stark reduzierend. Von ihren H-Atomen lassen sich nur 2 durch Metalle ersetzen, sie ist also eine zweibas. Säure der Struktur $HPO(OH)_2$.

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 starken, trockenen Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt wird als neutrale, weiße, flockige Masse, im Dunkeln grünlich leuchtend, leicht W. anziehend u. zu Metaphosphorsäure zerfließend: $P_2O_5 + HOH = 2HPO_3$. Wegen seiner Verwandtschaft zum W. dient es zum Trocknen der Gase, sowie um vielen Verb. H u. O in der Form von W. zu entziehen (s. N_2O_5 , S. 185).

Orthophosphorsäure, Phosphorsäure des Handels, H_3PO_4 oder $OP(OH)_3$. *Vork.* Nur in ihren Salzen, den Phosphaten, in allen drei Naturreichen; gebunden an org. Atomkomplexe im Pflanzen- u. Tierreich sehr verbreitet als Nukleoproteide u. Lecithine (s. diese). Im Mineralreich findet sich Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, in den „Phosphate oder Phosphorite“ genannten Gesteinsarten, in den Koproolithen u. im Guano (beide fossile Exkrementen), sowie in den Mineralien Phosphorit u. Apatit, $Ca_3(PO_4)_2 + CaClF$, als Zeriumphosphat im Monazit, als Aluminiumphosphat im Wavellit, Türkis, Osteolith usw., Ferriphosphat bildet das Mineral Vivianit. In der Eisenindustrie häufen sich die in gewissen Eisenerzen enthaltenen Phosphate in der Thomaschlacke (s. diese) an, welche gegen 50 Proz. $Ca_3(PO_4)_2$ enthält. Im Tierreiche bildet Kalziumphosphat $\frac{2}{3}$ des trocknen Knochengerüsts u. findet sich in Harnsteinen u. anderen Konkrementen, ferner finden sich Phosphate gelöst in allen tierischen Flüss.

Bild. Phosphorpentoxyd löst sich in kaltem W. zu

Metaphosphorsäure (HPO_3), welche beim Kochen der Lös. in Orthophosphorsäure übergeht: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$; $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$.

Darst. 1. Man erhitzt Phosphor, am besten roten, mit Salpetersäure; derselbe löst sich allmählich unter Bild. von Phosphorsäure: $5\text{HNO}_3 + 2\text{HOH} + 3\text{P} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$; verdampft man, so entweicht die überschüssige Salpetersäure u. eine wäss. Lös. von Phosphorsäure bleibt zurück.

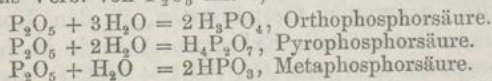
2. Phosphorsäure zu techn. Zwecken erhält man durch Erwärmen von Knochenasche oder Phosphoriten (s. oben) mit der entspr. Menge Schwefelsäure (S. 189.1), Abgießen der erhaltenen Lös. von Phosphorsäure von dem sich abscheidenden Kalziumsulfat u. Abdampfen der Lös.: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$.

Eigensch. Beim Abdampfen der erhaltenen wäss. Lös. scheidet sich die Phosphorsäure in farblosen, rhombischen Krist. ab, bei 38° schm., an der Luft zerfließend, leichtl. in W.; sie ist eine schwächere Säure wie Schwefel- oder Salpetersäure, macht diese aber beim Erhitzen aus ihren Verb. frei, da sie schwerer flüchtig ist.

Phosphorsäure kommt zu techn. Zwecken in Teigform mit 40–50 Proz. H_3PO_4 , rein in wäss. Lös. mit 25–40 Proz. H_3PO_4 , sowie wasserfrei in Krist. in den Handel. *Acidum phosphoricum ist eine wäss., 25proz. Lös. vom spez. Gew. 1,154.

Beim Erhitzen geht die Phosphorsäure unter Wasseraustritt zuerst in Pyro-, dann in Metaphosphorsäure über.

Diese drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung u. Eigensch. scharf unterscheiden, können betrachtet werden als Verb. von P_2O_5 mit 3, 2 u. 1 Mol. Wasser:



Durch Einführung von NH_2 -Gruppen an Stelle von HO-Gruppen in das Mol. der Phosphorsäure entstehen die Amidophosphorsäuren $\text{OP}(\text{OH})_2(\text{NH}_2)$, $\text{OP}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$.

Phosphorsaure Salze oder Phosphate. Orthophosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem in ihr 1, 2 oder 3 Atome H durch Metalle ersetzt werden; über die Nomenklatur solcher Salze mehrbas. Säuren s. S. 125.

Erkenn. 1. Bringt man einen Überschuß von Ammoniummolybdatlös. zu einer mit HNO_3 versetzten Lös. der Orthophosphorsäure oder ihrer Salze, so entsteht ein gelber,

kristall.
molyb

2.

einen g

3.

Magne

gibt m

Magne

(Au

Fällung

Pyro

phospho

bildet

Stehen,

Ammon

Umwand

Py

man au

= K_4P_2

ständig

phate ü

pyropho

phaten

gefällt.

von Eis

Met

Phospho

dauernd

bis kei

= 2HP

phosph

flüchtig

Phosph

geht da

phospho

Von

durch i

Eiweiß

wäss. L

Me

werden

z. B. K

sie in C

metapho

phaten

kristallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat: $12\text{MoO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Silbernitratlös. erzeugt in neutralen Phosphatlös. einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4 .

3. Mit einem Ammoniumsalz u. Ammoniak versetzte Magnesiumsalzlös. (Magnesiainmixtur, s. Magnesium c. 2) gibt mit Phosphatlös. eine weiße Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

(Auch Meta- u. Pyrophosphate werden gefällt, aber die Fällung ist im Überschuß dieser Salze lösl.)

Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf $250-300^\circ$: $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ und bildet eine krist. Masse, in W. leichtl. u. dann langsam beim Stehen, rascher beim Erhitzen, in Orthophosphorsäure übergehend. Ammoniummolybdatlös. fällt diese Säure erst wenn in wäss. Lös. Umwandlung in H_3PO_4 stattgefunden hat.

Pyrophosphorsäure Salze oder Pyrophosphate erhält man auch durch Glühen der sekundären 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 beim Kochen ihrer wäss. Lös. beständig, beim Kochen mit verd. Säuren gehen sie in Orthophosphate über, mit Silbernitrat geben sie weiße Fällung von Silberpyrophosphat, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$; im Gegensatz zu den Ortho- u. Metaphosphaten werden sie von Zink- u. Kuprisulfatlös. in essigsaurer Lös. gefällt. Das Natriumsalz löst Eisensalze leicht auf (Entfernung von Eisenflecken u. Eisentinte aus Leinwand).

Metaphosphorsäure, HPO_3 , entsteht durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem W. (s. S. 195) oder durch andauerndes Erhitzen von Ortho- oder Pyrophosphorsäure, solange bis kein W. mehr entweicht: $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Sie bildet durchsichtige Massen (Acidum phosphoricum glaciale), beim Erhitzen schmelz., bei Rotglut flüchtig (man verwendet deshalb nicht freie Phosphorsäure zur Phosphordarst.); sie zerfließt an feuchter Luft, löst sich in W. u. geht dann beim Stehen allmählich, beim Sieden rascher in Orthophosphorsäure über.

Von der Ortho- u. Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich durch ihre Eigensch., Eiweißlös. zu koagulieren (Nachweis von Eiweiß im Harn). Ammoniummolybdatlös. fällt sie erst, wenn in wäss. Lös. Umwandlung in Orthophosphorsäure stattfand.

Metaphosphorsäure Salze oder Metaphosphate werden gew. 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 wäss. Lös. gehen sie in Orthophosphate über; Silbernitratlös. fällt weißes Silbermetaphosphat, AgPO_3 ; im Gegensatz zu den Ortho- u. Pyrophosphaten werden sie von Kobaltaminsalzlös. gefällt.

3. Arsen.

Atomgewicht 75 = As.

Gew. Arsen. *Vork.* Gediegen, kristallin., als Arsenik, Kobaltum, Scherbenkobalt, Fliegenstein. Gebunden als Auri-pigment, As_2S_3 , Realgar, As_2S_2 , Arsenkies, FeSAs (Misspickel).

Ferner als Kobaltglanz, CoSAs , Speiskobalt, CoAs_2 , Nickelglanz, NiSAs , Kupfernickel, NiAs , Arsenikeisen, FeAs , Arsenblüte, As_2O_3 , Kobaltblüte, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, Pharmakolith, CoHAsO_4 , ferner in den Rotgüldig- u. Fahlerzen (S. 208).

Gebunden in kleinen Mengen in vielen Erzen, Kohlen, Schiefen, im Schwefel usw., so daß aus solchen bereitete Chemikalien u. Metalle arsenhaltig werden können.

Auch arsenhaltige Mineralw. (Levico, Roncegno) sind bekannt. Spuren von Arsenverb. sollen in allen Pflanzen u. Tieren, den Urgesteinen, im Meerw. vorkommen.

Darst. 1. Durch Erhitzen von Arsenkies, FeSAs , wobei derselbe in Schwefeleisen u. Arsen zerfällt; letzteres verdampft u. wird durch Röhren geleitet, worin es sich in Kristalldrusen verdichtet.

2. Indem man Arsentríoxyd (Arsenblüte) mit Kohle erhitzt: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{As} + 3\text{CO}$.

Eigensch. Metallähnliche, weißgraue, glänzende, spröde, kristallin. Masse, zuweilen wohlausgebildete Rhomboeder, vom spez. Gew. 5,7, leicht oxydierbar, in keinem Lösungsmittel unverändert löslich, nebst seinen Verb. giftig, beim Erhitzen (in indifferenten Gasen) gegen 450° , ohne zu schmelzen, einen farb- u. geruchlosen Dampf bildend.

Das Mol.-Gew. des Arsendampfes bei 450° ist = 300; da das Atomgew. des Arsens = 75 ist, so folgt, daß sein Mol., analog dem des Phosphors, aus 4 Atomen besteht. Bei 1700° hingegen sinkt das Mol.-Gew. auf 150, so daß dann das Arsenmol. nur noch aus 2 Atomen besteht (Dissoziation S. 57).

Arsen ist unlösl. in W., an trockener Luft beständig, bei Gegenwart von W. aber oxydiert es sich allmählich zu Arsentríoxyd, das sich dann in W. löst; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es unter Knoblauchgeruch zu As_2O_3 .

Es ist unlösl. in Salzsäure u. verd. Schwefelsäure; leichtl. in verd. Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure zu arseniger Säure (Prozeß S. 201); in konz. Salpetersäure oder in Königswasser zu Arsensäure (Prozeß S. 202).

Mit Schwefel u. den Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen; die so erhaltenen Arsenhalide (AsF_3 , AsCl_3 ,

AsBr_3
überei
zersetz

Mi
Erwär
morph
Schwe
ersetze

Du
beim E
glänze
schei
oxydi
in gew

Ge
Abküh
Dunkel
vom sp
kohlen
Krist.

Sch
(neben
4,7, be

Ga
Bi

arsenh

Do

Chlorv

As_2Zn

2.

gelöste

säuref

zusam

indem

Röhre

Er

- 56°

mit S

charak

AsBr_3 , AsJ_3 , AsJ_5) besitzen mit den betr. Phosphorverb. übereinstimmende Eigensch. u. werden wie diese durch W. zersetzt; außer diesen sind keine Arsensalze bekannt.

Mit den meisten Metallen verbindet sich Arsen beim Erwärmen zu Arseniden, welche den Metallsulfiden isomorph u. analog konstituiert sind; in ihnen kann sich Schwefel u. Arsen gegenseitig in atomistischen Verhältnissen ersetzen. Arsen legiert sich mit vielen Metallen, s. Blei.

Dunkelbraunes Arsen, entspr. dem roten Phosphor, entsteht beim Erhitzen von Arsenwasserstoff (S. 200) als amorphe, metallglänzende Masse, in dünnen Schichten rotbraun durchscheinend, vom spez. Gew. 3,7 geruch- u. geschmacklos, schwer oxydierbar, sonst sich wie gew. Arsen verhaltend, über 280° wieder in gew. Arsen übergehend.

Gelbes Arsen, entspr. dem gelben Phosphor, entsteht durch Abkühlen des Dampfes von gew. Arsen durch flüss. Luft im Dunkeln als schwefelgelbe, kristallin. Masse, leicht oxydierbar, vom spez. Gew. 2,6, nach Knoblauch riechend, leichtlös. in Schwefelkohlenstoff, aus dieser Lös. sich beim Verdunsten in regulären Krist. ausscheidend. Es geht rasch wieder in gew. Arsen über.

Schwarzes Arsen, entsteht beim Sublimieren des gew. Arsens (neben diesem) im H-Strome als amorphe Masse, vom spez. Gew. 4,7, bei 360° in gew. Arsen übergehend.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff, AsH_3 .

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 .

Flüssiger Arsenwasserstoff, As_2H_4 .

Gasförmiger Arsenwasserstoff, Arsin, AsH_3 .

Bild. Durch Einw. von Schimmelpilzen auf manche arsenhaltige Stoffe (Giftwirkung arsenhaltiger Tapeten).

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

2. Gemischt mit H bei der Einw. von nasz. H auf gelöste Arsenverb.; man bringt die arsenhaltige salpetersäurefreie (S. 201) Flüss. mit Zink u. verd. Schwefelsäure zusammen u. befreit das entweichende Gas vom Wasserdampf, indem man es durch eine mit festem Kalziumchlorid gefüllte Röhre leitet (Apparat zur MARSH'schen Arsenprobe, S. 204).

Eigensch. Sehr giftiges Gas von Knoblauchgeruch, bei -56° flüssig werdend, bei -114° erstarrend, welches sich mit Säuren nicht verbindet, sondern selbst schwachen Säurecharakter hat (s. unten); angezündet verbrennt es zu Arsen-

trioxyd u. W.: $2\text{AsH}_3 + 6\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, kühlt man durch Hineinhaltens eines kalten Porzellanscherbens die Flamme unter die Verbrennungstemp. des Arsens ab, so scheidet sich dieses (auch aus Gasen mit nur Spuren von AsH_3) auf dem Porzellanscherben in glänzenden Flecken, als dunkelbraune Modif. (Arsenflecken) ab.

Leitet man AsH_3 , oder ein Gas mit nur Spuren von AsH_3 , durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passieren der erhitzten Stelle das Arsen als glänzender Beschlag der schwarzen Modif. (Arsenspiegel) ab.

Arsenflecken u. Arsenspiegel verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, lösen sich leicht in Alkalihypochloritlös., mit Salpetersäure betupft lösen sie sich zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisiert man diese Lös. mit NH_3 u. setzt Silbernitratlös. zu, so entsteht braunrotes Silberarsenat oder gelbes Silberarsenit (Unterscheidung von den Antimonflecken u. Antimonspiegeln).

AsH_3 wirkt reduzierend u. fällt versch. Metalle aus ihren Salzlös., wobei gelöst bleibende arsenige Säure entsteht, z. B. fällt aus Silbernitratlös. schwarzes, pulveriges Silber: $\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HNO}_3$; manche Metalle werden hingegen durch AsH_3 als Arsenide gefällt, z. B.: $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl}$.

Leitet man AsH_3 über mit verd. Silbernitrat- oder Merkurichloridlös. getränktes Papier, so wird dieses durch Abscheidung von Silbermetall oder Quecksilberarsenid dunkel (Lichtabschluß u. Abwesenheit anderer reduz. Gase vorausgesetzt). Nimmt man sehr konz. Silbernitratlös., so entsteht eine gelbe Verb. von $\text{AsAg}_3 + 3\text{AgNO}_3$, welche mit W. befeuchtet schwarzes Ag abscheidet.

Flüssiger Arsenwasserstoff, As_2H_4 , ist frei nicht bekannt, aber Derivate desselben mit Kohlenwasserstoffradikalen, z. B. Kakodyl, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$, s. org. Chemie.

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 , entsteht als rotbraunes Pulver, wenn nasz. H auf Arsenverb. bei Gegenwart von Salpetersäure einwirkt. (Daher ist die Abwesenheit von Salpetersäure bei der MARSHschen Arsenprobe, S. 204, nötig.)

b. 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_4 .
Arsentetroxyd,	As_2O_4 .	{ Pyroarsensäure,	$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$.

Arsentrioxyd, As_2O_3 , Arsenigsäureanhydrid, Arsenicum album, *Acidum arsenicosum oder arsenige Säure der Apotheken.

Vork. Im Mineralreiche als Arsenikblüte.

Darst. 1. Beim Rösten von Arsen, ferner als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze an der Luft, wobei das sich bildende Arsentrioxyd verdampft, z. B. $2\text{FeAsS} + 10\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, u. sich als weißes, aus regulären Oktaedern bestehendes Pulver (Giftmehl, weißer Arsenik) verdichtet; zur Reinigung wird dieses sublimiert u. dann als farblose, anfangs amorphe u. daher durchsichtige Masse (Arsenikglas, s. unten) erhalten.

2. Beim Kochen von Arsen mit Schwefelsäure oder verd. Salpetersäure entsteht eine Lös. von arseniger Säure, welche beim Verdampfen oktaedrisches Arsentrioxyd hinterläßt:
 $\text{As} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}$. $2\text{As} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{SO}_2$. $2\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Eigensch. Erhitzt man es längere Zeit bis nahe zu 220° , so wird es amorph u. schmelzbar (Bild. bei seiner Reinigung), hat das spez. Gew. 3,74 u. wird allmählich undurchsichtig, porzellanartig, indem es in eine nicht schmelzende, oktaederische Modif. übergeht (s. unten).

Bei 220° verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, als farbl. Dampf, dessen Dichte bei 700° der Formel As_4O_6 , bei 1800° der Formel As_2O_3 entspricht (Dissoz. S. 57); beim raschen Abkühlen der Dämpfe wird es in regulären Oktaedern vom spez. Gew. 3,69, beim langsamen Abkühlen in monoklinen Prismen vom spez. Gew. 4,0 erhalten; es ist also dimorph. In heißer Salzsäure lösen sich beide Modif. fast unverändert auf u. scheiden sich beim Erkalten der Lös. stets in der oktaedrischen Modif. ab.

Kocht man seine Lös. in heißer, konz. Salzsäure, so entsteht AsCl_3 , welches sich verflüchtigt. Durch Erhitzen mit Kohle, Kaliumzyanid, nasz. H u. manchen Metallen, gelöst beim Erhitzen mit Stannochlorid (s. S. 204.5), wird es zu Arsen reduziert; andererseits wirkt es, durch sein Bestreben in As_2O_5 überzugehen, selbst reduzierend (s. H_3AsO_4); in W. ist die kristallinische Modif. schwerlösl., die amorphe etwas leichter u. in größerer Menge lösl.; die Lös. reagiert schwach sauer u. enthält gelöste, frei unbekannte

Arsenige Säure, H_3AsO_3 ($\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$).

Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind, außer den Alkalisalzen, in W. unlös.

Frisch bereitetes Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dient als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen (Antidotum Arsenici) da es unlösliches Ferriarsenit, FeAsO_3 , bildet; vielleicht beruht die Wirkung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nur auf Adsorption der arsenigen Säure.

Arsenite sind starke Reduktionsmittel, da sie in Lös. leicht in Arsenate übergehen; Silbernitratlös. fällt aus ihren Lös. gelbes Silberarsenit, Ag_3AsO_3 , Kuprisalzlös. grünes Kupriarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, beide leichtlös. in HNO_3 u. NH_3 .

Metarsenige Säure, HAsO_3 , 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 (s. Arsentetroxyd) der Arsensäure (s. diese) als eine weiße poröse Masse; beim Kochen mit konz. Salzsäure bildet es flüchtiges Arsentrichlorid u. freies Chlor, da zuerst entstehendes Arsenpentachlorid sofort zerfällt: $\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{AsCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$. $2\text{AsCl}_5 = 2\text{AsCl}_3 + 4\text{Cl}$; in W. löst es sich langsam zu Orthoarsensäure: $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$.

Arsentetroxyd, As_2O_4 . Arsenpentoxyd schmilzt bei stärkerem Glühen unter Sauerstoffabgabe zu einer zähen, gelben Flüss., die aus As_2O_4 besteht, beim Erkalten amorph, glasartig u. farblos wird u. bei noch stärkerem Erhitzen in $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$ zerfällt.

Orthoarsensäure, H_3AsO_4 , Arsensäure, Acidum arsenicum, stellt man dar durch Erwärmen von Arsentrioxyd (Prozeß S. 184.3) oder von Arsen mit konz. Salpetersäure: $3\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}$, oder mit Königsw.; mit letzterem entsteht jedenfalls zuerst AsCl_5 , welches das vorhandene W. in H_3AsO_4 überführt: (Prozeß wie bei PCl_5). Beim Verdunsten der erhaltenen Lös. scheiden sich dann rhombische Krist. von $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ab, die bei 100° wasserfrei werden.

Arsenate oder Salze der Orthoarsensäure sind den Salzen der Orthophosphorsäure ganz ähnlich u. auch isomorph. Sie entstehen durch Oxydation der Arsenite in wässriger Lös. Silbernitrat fällt aus den lös. Salzen rotbraunes Silberarsenat, Ag_3AsO_4 , löslich in NH_3 u. HNO_3 ; mit Ammoniummolybdat beim Erwärmen, ferner mit ammoniakalischer Magnesiumsalzlösung, entstehen den Phosphaten analog gefärbte u. zusammengesetzte Fällungen.

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

Metarsensäure, HAsO_3 , erhält man durch Erhitzen von Ortho- oder Pyroarsensäure auf 200° in kristallin. Massen.

Beim Lösen in W. gehen beide Säuren wieder langsam in Orthoarsensäure über; Salze beider Säuren entstehen aus den betr. Orthoarsenaten analog den betr. Phosphaten (S. 197).

c. Verbindungen mit Schwefel.

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

Arsendisulfid, As_2S_2 , findet sich als das Mineral Realgar u. bildet leicht schmelzbare, rubinrote Kristalle.

Arsentrisulfid, Arsensulfür, As_2S_3 , findet sich als Auri- pigment oder Rauschgelb in gelben kristallin. Massen.

Als gelbes, amorphes Pulver erhält man es beim Einleiten von H_2S in eine mit Salzsäure versetzte Lös. der arsenigen oder Arsensäure, der Arsenite oder Arsenate (s. unten): $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{HOH}$; es ist unl. in W. u. HCl , lösl. in Ammoniak, Alkalilauge, Alkalikarbonaten u. Alkalisulfiden (s. unten).

Lös. der arsenigen Säure oder Arsenite werden bei Abwesenheit starker Säuren durch H_2S nur gelb gefärbt, da kolloides, gelöst bleibendes Arsentrisulfid (S. 63) entsteht.

Arsenpentasulfid, Arsensulfid, As_2S_5 , entsteht durch Einleiten von H_2S in Kaliumarsenatlös., wobei gelöstes Kaliumsulfarsenat, K_3AsS_4 (S. 204), entsteht, woraus Salzsäure hellgelbes, amorphes Arsenpentasulfid fällt: $\text{K}_3\text{AsO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = \text{K}_3\text{AsS}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. $2\text{K}_3\text{AsS}_4 + 6\text{HCl} = 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$.

Leitet man H_2S in eine Lös. freier Arsensäure oder angesäuerter Arsenate, so fällt nur unter bestimmten Bedingungen As_2S_3 aus; gew. fällt zunächst Schwefel aus, indem die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert wird: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$, worauf aus dieser As_2S_3 ausfällt (s. oben).

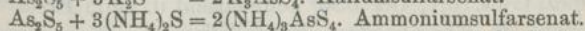
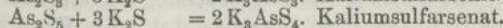
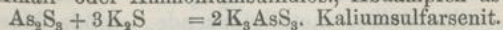
As_2S_5 verhält sich gegen Lösungsmittel wie As_2S_3 .

Arsensulfosäuren. Wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existieren auch den sauerstoffhaltigen Arsensalzen entsprechende schwefelhaltige Arsensalze, die Arsensulfosalze, welche sich ableiten von den beiden frei unbekannten Säuren

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsenige Säure, H_3AsS_3 u.

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsensäure, H_3AsS_4 .

Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entspr. Sulfide in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös., Abdampfen usw., z. B.:



Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von As_2S_3 bzw. As_2S_5 . Ähnliche Sulfosalze bilden Antimon, Zinn, Gold, Platin (S. 208).

d. Erkennung der Arsenverbindungen.

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

2. Aus den mit Säure versetzten Lös. der arsenigen Säure u. Arsenite fällt H_2S sofort, aus denen der Arsensäure u. Arsenate erst nach längerem Einleiten, gelbes Arsentrisulfid, lösl. in Alkali- u. Ammoniumsulfiden (s. oben), durch seine Unlös. in heißer Salzsäure u. seine Löslichkeit in Ammoniak von anderen gelben Metallsulfiden (SnS_2 , CdS) unterschieden.

3. Alle Arsenverbindungen scheiden, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Alkalikarbonat u. Alkali- cyanid erhitzt, Arsen ab, welches sich in dem oberen kälteren Teile der Röhre als Arsenspiegel (S. 200) absetzt.

4. Arsen oder Arsenverb. (ausgenommen die Arsensulfide) lassen sich selbst in Spuren durch Überführen in AsH_3 u. Zerlegen desselben beim Erhitzen nachweisen (MARSHsche Arsenprobe, S. 200).

5. Stannochlorid, in konz. Salzsäure gelöst (Solutio Stanni chlorati) scheidet aus der salzsauren Lös. vieler Verb., wenn diese auch nur Arsenspuren enthalten (bei Abwesenheit von Salpetersäure), allmählich Arsen ab, kenntlich an der Bräunung der vorher farb. Lös. (BETTENDORfsche Arsenprobe): $3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} + \text{As}_2\text{O}_3 = 3\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{As}$.

4. Antimon oder Stibium.

Atomgewicht 120,2 = Sb.

Gew. Antimon. *Vork.* Selten gediegen, meist als Grauspießglanz, Sb_2S_3 (Antimonglanz, Antimonit).

Es findet sich auch als Weißspießglanz, Sb_2O_3 , Senarmontit, Sb_2O_3 , Rotspießglanz, Sb_2OS_2 , Antimonocker, Sb_2O_4 , ferner in den Bournoniten, Rotgüldig- u. Fahlerzen (S. 208).

Darst. 1. Aus Grauspießglanz durch Erhitzen mit Eisen: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 3\text{FeS} + 2\text{Sb}$.

2. Durch Rösten von Grauspießglanz, wobei Antimontrioxyd hinterbleibt: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 9\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$, das durch Glühen mit Kohle reduziert wird: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Sb} + 3\text{CO}$.

Eigensch. Silberweiße, metallglänzende, spröde Massen vom spez. Gew. 6,7, bei 630° schmelzend u. beim Erstarren, wie Arsen, in Rhomboedern kristallisierend; es verdampft bei 1450° , verändert sich an der Luft bei gew. Temp. nicht, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu weißem, geruchlosem Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . In verd. Salzsäure u. verd. Schwefelsäure ist es nahezu unlösl., in kochender, konz. Salzsäure löst es sich sehr langsam zu Antimontrichlorid,

in heißer, konz. Schwefelsäure 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 deren Konz. zu Antimontrioxyd: $2\text{Sb} + 2\text{HNO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$, oder zu Orthoantimonsäure: $\text{Sb} + 3\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{NO} + 2\text{NO}_2$, beide unlös. in Salpetersäure; Königsw. löst es je nach der Dauer der Einw. zu Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid.

Mit den Halogenen u. mit Schwefel verbindet es sich beim Erwärmen (s. S. 206 u. 207), mit Metallen bildet es einige wichtige Legierungen (s. Blei u. Zinn).

Die Mol. des Antimondampfes bestehen auch bei niederen Temp., im Gegensatz zu denen des Phosphors u. Arsens nur aus zwei Atomen.

Schwarzes Antimon entsteht durch Umwandlung des gelben Antimons (s. unten), sowie durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gew. Antimons; es hat das spez. Gew. 5,3 u. geht beim Erwärmen (unter Luftabschluß) in gew. Antimon über.

Durch Elektrolyse einer konz. Lös. von Antimontrichlorid in HCl erhält man an der Kathode eine Fällung, die eine feste Lös. von schwarzem Antimon in Antimontrichlorid ist u. leicht unter Explosion in gew. Antimon übergeht.

Gelbes Antimon entsteht beim Einleiten von Sauerstoff in verflüssigten Antimonwasserstoff SbH_3 unterhalb -90° u. geht oberhalb dieser Temp. oder am Lichte in schwarzes Antimon über.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 . Darst. Diese einzige bekannte Verb. des Antimons mit Wasserstoff (S. 199) wird wie die analoge Arsenverb. erhalten.

Eigensch. Giftiges Gas ohne basische Eigensch., charakt. riechend, bei niederer Temp. flüssig, bzw. kristallinisch werdend, entzündet zu W. u. Antimontrioxyd verbrennend.

In der Hitze scheidet SbH_3 (analog dem AsH_3) Antimon als Flecken oder Spiegel ab.

Dieselben unterscheiden sich von denen des Arsens folgendermaßen: Der Antimonspiegel entsteht sowohl vor als hinter der erhitzten Stelle, ist silberglänzend, viel schwerer flüchtig als der Arsenspiegel u. schmilzt, bevor er verflüchtigt; Antimonflecken sind im Gegensatz zu den Arsenspiegeln matt u. fast schwarz, unlös. in Natriumhypochloridlös. u. geben nach dem Oxydieren mit Salpetersäure u. Neutralisieren mit Ammoniak mit Silbernitratlös. schwarzes Antimonsilber, SbAg_3 ; SbH_3 in konz. oder verd. Silbernitratlös. geleitet, fällt alles Antimon als SbAg_3 aus u. schwärzt daher mit dieser Lös. befeuchtetes Papier (s. S. 200).

b. Verbindungen mit Halogenen.

Dieselben werden wie die entspr. Phosphorverb. dargestellt; sie bilden mit Metallchloriden krist. Doppelsalze, welche als Beizen in der Färberei Anw. finden, z. B. $3\text{NaF} + \text{SbF}_3$ als Antimonsalz.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , Antimonchlorür, Antimonbutter. *Darst.* Durch Lösen von Antimonoxyd oder Antimon-sulfid in Salzsäure: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$; hierauf wird destilliert, wobei zuerst H_2S u. der Überschuß an Salzsäure, u. zuletzt das Antimontrichlorid übergeht.

Eigensch. Rauchende, kristallin., ätzende Masse, welche bei 73° schmilzt u. bei 223° siedet, an feuchter Luft zerfließt u. in Salzsäure lösl. ist (*Liquor Stibii chlorati*); behandelt man diese Lös. oder festes SbCl_3 mit viel W., so entsteht ein kristallin. Niederschlag von

Antimonoxychlorid, SbOCl , Algarotpulver, das je nach der Darst. versch. Mengen Antimontrioxyd enthält: $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$; $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$.

Antimonpentachlorid, **Antimonchlorid**, SbCl_5 , Darst. analog dem PCl_5 (S. 193) ist eine gelbliche, rauchende, bei -6° krist. Flüss., welche mit wenig W. kristallinisch erstarrt zu $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{SbCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$, mit mehr W. hingegen Ortho- oder Pyroantimonsäure (S. 207) abscheidet.

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

<i>Antimontrioxyd</i> , Sb_2O_3 .	<i>Antimonige Säure</i> ,	H_3SbO_3 .
	<i>Metantimonige Säure</i> ,	HSbO_3 .
<i>Antimonpentoxyd</i> , Sb_2O_5 .	<i>Orthoantimonsäure</i> ,	H_3SbO_4 .
	<i>Metantimonsäure</i> ,	HSbO_4 .
	<i>Pyroantimonsäure</i> ,	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4 .

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , Antimonigsäureanhydrid (der Dampfdichte nach Sb_4O_6), findet sich als Valentinit (Weißspießglanz, Antimonblüte) in rhomb. Prismen, als Senarmontit in regulären Oktaedern, bildet sich beim Verbrennen des Antimons oder Behandeln desselben mit verd. Salpetersäure (s. S. 205), ferner beim vorsichtigen Erhitzen der antimonigen u. metantimonigen Säure als weißes, kristallin., neutrales Pulver, bei Luftabschluß unverändert schmelzbar u. sublimierbar (s. Antimontetroxyd).

Antimontrioxyd u. die ihm entspr. beiden Säuren lösen sich in überschüssigen Alkalihydroxyden zu metantimonig-sauren Salzen, z. B. NaSbO_3 , auf; die Lös. zerfallen aber beim Abdampfen unter Abscheidung von Sb_2O_3 ; gegen Säuren verhalten sie sich anderseits wie Basen; sie lösen sich in Salzsäure zu Anti-

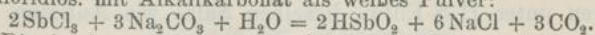
montrichlorid
Salpetersäure
Antimontrichlorid
Schwefelantimon
Metantimontrichlorid
Wasserantimontrichlorid
2S
Die wertige Atome
sulfat, (Antimontrichlorid)
man be-
unschmelzbar
Das u. Salpetersäure
zu den
die sich
Orthoantimontrichlorid
Antimontrichlorid
von Antimontrichlorid
+ 5HCl
monsäure
Pyroantimontrichlorid
hitzen a
W.: 2S
Vor
Natrium
das einz
Meta
antimontrichlorid
Antimontrichlorid
timony
stoffverh
hitzt) w
schmelz
lös. in

Antimontrichlorid
grauen,
Masse
heißt, v
gereinig
cruden
timonsu
flüchtig

montrichlorid, in Schwefelsäure zu Antimonsulfat, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, in Salpetersäure sind sie unlösl. W. zersetzt die Salze (S. 208.2).

Antimonige Säure, H_3SbO_3 , wird als weißes Pulver durch verd. Schwefelsäure aus Brechweinstein (s. unten) abgeschieden.

Metantimonige Säure, HSbO_2 , entsteht aus H_3SbO_3 durch Wasseraustritt (s. oben), sowie beim Versetzen von kalter Antimontrichloridlös. mit Alkalikarbonat als weißes Pulver:



Die in der metantimonigen Säure, $\text{SbO}(\text{OH})$, enthaltene einwertige Gruppe SbO , Antimonyl genannt, kann gleichfalls H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzen, z. B. im Antimonylsulfat, $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$, im Brechweinstein, $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6$.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , Antimonsäureanhydrid, erhält man beim Erhitzen der Antimonsäuren auf 300° (s. Sb_2O_4) als unschmelzbares, amorphes, gelbes Pulver.

Dasselbe u. die ihm entspr. drei Säuren sind unlösl. in W. u. Salpetersäure, lösl. in Salzsäure zu SbCl_5 , lösl. in Alkalilauge zu den betr. Antimonaten, z. B. $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{KOH} = 2\text{K}_3\text{SbO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, die sich beim Abdampfen der Lös. leicht zersetzen.

Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 , bildet sich beim Erwärmen von Antimon mit konz. Salpetersäure (S. 205) oder beim Eintropfen von Antimonpentachlorid in kaltes W.: $\text{SbCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SbO}_4 + 5\text{HCl}$, u. scheidet sich durch Säuren aus den Lös. der antimonsauren Salze oder Antimonate als weißes Pulver ab.

Pyroantimonsäure, $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, entsteht aus H_3SbO_4 beim Erhitzen auf 100° , sowie beim Mischen von SbCl_5 mit kochendem W.: $2\text{SbCl}_5 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 + 10\text{HCl}$, als weißes Pulver.

Von den bekannten Salzen dieser Säure 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 W. unlösl. Salz des Natriums darstellt.

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

Antimonietroxyd, Sb_2O_4 , auch als metantimonsaures Antimonyl, $(\text{SbO})\text{SbO}_3$, betrachtet, entsteht, wenn irgend eine Sauerstoffverb. des Antimons an der Luft geglüht (auf etwa 800° erhitzt) wird u. ist ein weißes, in der Hitze gelb werdendes, weder schmelzbares, noch flüchtiges, amorphes Pulver, unlösl. in W., lösl. in Ätzalkalien u. Salzsäure.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , Schwefelantimon, kommt in grauen, spießigen, rhombischen Krist. oder kristallin. Massen (Antimonglanz oder Grauspießglanz) vor, u. heißt, von den begleitenden Gesteinsarten durch Ausschmelzen gereinigt, *Stibium sulfuratum nigrum, Antimonium crudum; es ist ein Bestandteil mancher Mineralien (s. Antimonsulfosäuren), ist leicht schmelzbar u. bei hoher Temp. flüchtig; beim starken Erhitzen verbrennt es zu $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$.

Amorph erhält man es durch Einleiten von H_2S in Antimontrichloridlös.: $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl}$, als orangerotes Pulver, beim Glühen unter Luftabschluß in die graue, kristallin. Modif. übergehend.

Es ist lösl. in Alkalisulfiden (s. unten) u. bildet mit Säuren unter H_2S -Entw. dieselben Salze wie Antimon.

Antimonoxysulfid, Sb_2OS_2 , findet sich als Rotspießglanzerz u. entsteht durch vorsichtiges Schmelzen (s. Sb_2O_3) von Grauspießglanz bei ungenügendem Luftzutritt als braunrote, glasartige Masse (Spießglanzglas, gepulvert Antimonzinnober genannt).

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , Goldschwefel, *Stibium, sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii wird durch Einleiten von H_2S in eine Lös. des Antimonpentachlorids erhalten: $2\text{SbCl}_5 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_5 + 10\text{HCl}$, oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat, Na_3SbS_4 (s. dieses), mit verd. Säuren. Es ist ein orangerotes, amorphes Pulver, vorsichtig erhitzt in graues $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ zerfallend; gegen Alkalisulfide oder Säuren verhält es sich wie Sb_2S_3 .

Antimonsulfosäuren. Wie die Sulfide des Arsens bilden auch die Sulfide des Antimons mit Metallsulfiden Verb., welche sich ableiten von den beiden frei unbekannten Säuren

Schwefel-, Thio- oder Sulfantimonige Säure, H_3SbS_3 , u. Schwefel-, Thio- oder Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 .

Die Antimonsulfosalze erhält man wie die analogen Arsensulfosalze (S. 203); durch Säuren werden sie unter Abscheidung von Sb_2S_3 bzw. Sb_2S_5 zersetzt. Solche Salze sind auch die Mineralien

Rotguldigerz, Ag_3SbS_3 , Bournonit, $(\text{PbCu})\text{SbS}_3$, Fahlerze, $\text{M}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ (worin $\text{M} = \text{Cu}_2$, teilweise = Ag_2 , Fe , Zn , Hg).

e. Erkennung der Antimonverbindungen.

1. Durch beim Erhitzen des Antimonwasserstoffs entstehende Antimonspiegel u. Antimonflecken (S. 205).

2. Lösliche Antimonsalze geben mit W. weiße Niederschläge von basischen Antimonsalzen, welche in Weinsäure (Unterschied von basischen Wismutsalzen) löslich sind.

3. Aus den Lös. der Antimonverb., nach dem Ansäuern mit Salzsäure, fällt H_2S orangerotes Antimontrisulfid oder Antimonpentasulfid, beide lösl. in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös. (s. oben) u. aus diesen Lös. durch Säuren als orangerotes Antimonpentasulfid ausgeschieden werdend.

4. Platinb
sammen
von An
W. nie

Hie
Xenon
losen E
sie den
Mineral
(wahrsch
mit die
Sie
chem. V
gase (i
Au
daß ih
ihre At
= 32 a
nur in
charakt
Man
selben
haltend
bindet;
Luft ab
u. dabe
Ent
flüss Lu
als Gase
Xenon
Wiederh
Krypton
trennen;
Temp. d
nur das

Fin
in gerin
Arno

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

Elemente der Argongruppe.

Hierher gehören Argon, Helium, Krypton, Neon, Xenon. Diese gasförmigen, farb-, geruch- u. geschmacklosen Elemente schließen sich der Stickstoffgruppe an, da sie den freien Stickstoff der Luft stets begleiten, in manchen Mineralien (außer Neon u. Xenon) zugleich mit Stickstoff (wahrscheinlich nur adsorbiert) enthalten sind, aus denen sie mit diesem beim Erhitzen im Vakuum ausgetrieben werden.

Sie sind chem. so indifferent, daß bis jetzt noch keine chem. Verb. derselben bekannt ist, weshalb sie auch Edelgase (im Vergleich mit den Edelmetallen) heißen.

Aus gewissen physik. Eigensch. ergibt sich (S. 81. c), daß ihre Mol. nur aus einem Atom bestehen, also ihre Atomgew. auch ihre spez. Gew. in bezug auf Sauerstoff = 32 als Einheit (S. 81) sind; sie finden sich, außer Argon, nur in Spuren vor u. sind durch ihre Emissionsspektren charakterisiert.

Man stellt sie aus Luftstickstoff dar, indem man denselben über rotglühendes Kalzium oder Kalziumchlorid enthaltendes Kalziumkarbid leitet, welches nur den Stickstoff bindet; hierauf kühlt man die entweichenden Gase mit flüss. Luft ab, wobei sich Argon, Krypton u. Xenon verflüssigen u. dabei zugleich Neon u. Helium gelöst enthalten.

Entfernt man das Gefäß mit den verflüssigten Gasen aus der flüss. Luft, so entweichen zuerst Neon u. Helium mit viel Argon als Gase, dann entweicht der Rest des Argons, aber Krypton u. Xenon bleiben noch flüssig, worauf das Krypton zuerst vergast. Wiederholt man diese fraktionierte Dest. öfters, so kann man Argon, Krypton u. Xenon vollständig voneinander u. vom Neon u. Helium trennen; bringt man das Gemenge der letzteren Gase bei der Temp. der siedenden, flüss. Luft mit Holzkohle zusammen, so wird nur das Neon von dieser absorbiert.

1. Argon.

Atomgewicht 39,9 = A.

Findet sich in der Luft zu 1,17 Hundertstel Gewichtsteilen, in geringer Menge in den Gasen vieler Mineralquellen u. in

einigen Mineralien, z. B. im Cleveit, Bröggerit. Uranit. Es wird bei -187° flüss., krist. bei -190° , ist lösl. in 25 T. W.; das charakt. Spektrum besteht aus blauen, roten u. grünen Linien.

2. Helium.

Atomgewicht 4 = He.

Findet sich in der Luft zu etwa $\frac{1}{1000}$ Millionstel Gewichtsteilen, in Spuren in den Gasen vieler Mineralquellen, in etwas größerer Menge in einigen seltenen Erzen, welche Vanadin, Tantal, Niob, Thor, Yttrium, Uran enthalten, so namentlich in Cleveit, Euxenit, Fergusonit, Monazit, Äschynit, in enormer Menge frei in der Atmosphäre der Sonne (daher sein Name) u. der Fixsterne. Über seine Bildung aus Radium s. S. 115.

Es wird bei -269° flüss. u. ist in W. fast unlösl.; das charakt. Spektrum besteht aus hellen Linien, von denen die charakt. im Gelb u. zwar rechts von der gelben Natriumlinie liegt.

3. Neon.

Atomgewicht
20 = Ne.

4. Krypton.

Atomgewicht
81,8 = Kr.

5. Xenon.

Atomgewicht
128 = X.

Neon findet sich in der Luft zu etwa $\frac{1}{40}$ Tausendstel Gewichtsteilen, in Spuren in einigen Mineralquellen u. Mineralien, wird bei -205° flüss., ist in W. fast unlösl. u. hat ein charakt. Spektrum aus vielen Linien bestehend.

Krypton findet sich zu $\frac{1}{6}$ Millionstel Gewichtsteilen in der Luft, wird bei -147° flüss.; sein Spektrum ist namentlich durch zwei Linien im Gelb u. Grün charakt.

Xenon findet sich zu $\frac{1}{40}$ Millionstel Gewichtsteilen in der Luft, wird bei -109° flüss., krist. bei -144° , hat ein Spektrum von 3 roten u. 5 blauen Linien.

Bor und seine Verbindungen.

Bor tritt nur dreiwertig auf u. gehört nach seiner Stellung im periodischen System u. nach dem Verhalten einiger seiner Verb. zur Aluminiumgruppe; hingegen zeigen die meisten Borverb. große Ähnlichkeit mit den entspr. Siliziumverb. u. auch das freie Bor hat es viele Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff u. dem Silizium.

Bor.

Atomgewicht 11 = B.

Vork. Nur gebunden, als Orthoborsäure, H_3BO_3 (s. diese), u. in den Salzen der Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$.

Darst. Amorphes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd mit Magnesium: $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$; durch Lösen in Salzsäure wird das Magnesiumoxyd entfernt.

Krist. Bor entsteht beim Glühen von amorphem Bor oder Bortrioxyd mit Aluminium: $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$; das ent-

standen
aus; du
Eh
Gew. 2
Be
BF₃ u.
wie die
Borni
zerfällt
3H₂S +
Ofen z
troffen.
z. B. F
leiten s
der HN
Bo
Bleiper
salzlös.
säure w
+ 3SO₂
metabo
verdam
Kr
spez. G
nach d
u. von
nicht a

Bor
borid m
als neu
zu B₂O₃
Silberb
Bor
Glühen
in hohe
Orthob
Ort
cum, A
lin, in
Eilsen,
kanisch
von T
Ge
in Sta
tenen
Wi

standene Bor löst sich im Aluminium auf u. krist. beim Erkalten aus; durch Lösen in Salzsäure wird das Aluminium entfernt.

Eigensch. Amorphes Bor ist ein braunes Pulver vom spez. Gew. 2,45 u. verbrennt erhitzt zu Bortrioxyd.

Beim Erhitzen mit den Halogen bildet es Borhalide, z. B. BF_3 u. BCl_3 , welche den Siliziumhaliden sehr ähnlich sind u. gew. wie diese dargestellt werden; mit Stickstoff bildet es in der Hitze Bornitrid, BN , welches durch W. bei 200° zu $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ zerfällt, mit Schwefel erhitzt entsteht Borsulfid, B_2S_3 , das W. in $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_3\text{BO}_3$ zerlegt; mit Kohlenstoff verbindet es sich im elekt. Ofen zu Borkarbid, B_4C , an Härte nur vom Diamant übertroffen. Auch mit Metallen bildet es bei höherer Temp. Boride, z. B. Ferriborid, FeB , Magnesiumborid, Mg_2B_3 ; manche Boride leiten sich von einer unbekannten Borwasserstoffsäure HB_3 , entspr. der HN_3 , ab, z. B. Kalziumborid, $\text{Ca}(\text{B}_3)_2$.

Bor wirkt reduzierend, explodiert daher beim Verreiben mit Bleiperoxyd, entfärbt Kaliumpermanganatlös., scheidet aus Silber-salzlös. Silber ab, usw.; durch kochende Salpeter- oder Schwefel-säure wird es zu Orthoborsäure oxydiert: $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{SO}_2$; beim Kochen mit Ätzalkalilös. löst es sich zu Kalium-metaborat: $2\text{KOH} + 2\text{B} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KBO}_2 + 6\text{H}$. Im elekt. Ofen verdampft Bor ohne vorher zu schmelzen.

Krist. Bor bildet durchsichtige quadratische Krist. von 2,68 spez. Gew., welche ihrem Glanze, ihrer Lichtbrechung u. Härte nach dem Diamant gleichen, sich nicht beim Glühen oxydieren, u. von den meisten Stoffen, die sich mit amorphem Bor verbinden, nicht angegriffen werden.

Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3 , entsteht beim Zersetzen von Magnesium-borid mit Chlorwasserstoffsäure: $\text{Mg}_2\text{B}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{BH}_3$, als neutrales, übelriechendes Gas, entzündet mit grüner Flamme zu $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ verbrennend; aus Silbersalzen fällt er schwarzes Silberborid, Ag_3B , beim Erhitzen zerfällt er in seine Bestandteile.

Bortrioxyd. Borsäureanhydrid, B_2O_3 , erhält man durch Glühen der Borsäuren als schmelzbare, amorphe Masse, die selbst in hoher Gluthitze nur wenig flüchtig ist u. sich in W. wieder zu Orthoborsäure löst: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{HOH} = 2\text{H}_3\text{BO}_3$.

Orthoborsäure, H_3BO_3 oder $\text{B}(\text{OH})_3$, *Acidum boricum, Acid. boracicum. *Vork.* Frei als das Mineral Sasso-lin, in geringer Menge in manchen Mineralwässern (Wiesbaden, Eilsen, Aachen) u. in den Wasserdämpfen, welche in vulkanischen Gegenden, z. B. in den Küstengebieten (Maremmen) von Toskana aus der Erde strömen.

Gebunden in den Salzen der Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (S. 212) in Staßfurt u. Kalifornien in großer Menge, in einigen seltenen Mineralien u. vielen Pflanzen in geringer Menge.

Wichtige natürliche Tetraborate sind Tinkal (Borax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

+ 10 H₂O, Borokalzit (Kolemanit) CaB₄O₇ + 2 H₂O, Borazit, 4 MgB₄O₇ + 2 MgO + MgCl₂, Pandermit, CaB₄O₇ + Ca(BO₂)₂ + 18 H₂O.

Darst. 1. In Toskana leitet man die borsäurehaltigen Wasserdämpfe in mit W. gefüllte Becken, in denen sie sich dann kondensieren; die so erhaltenen Lös. werden in flachen Pfannen, welche durch dieselben Wasserdämpfe erhitzt werden, so weit eingedampft, bis die Borsäure auskrist.

2. In Staßfurt zersetzt man heiße ges. Lös. von natürlichen Boraten mit Salzsäure, z. B. CaB₄O₇ + 2 HCl + 5 H₂O = CaCl₂ + 4 H₃BO₃, worauf beim Erkalten Borsäure auskrist.

Die nach den vorstehenden Methoden erhaltene Borsäure wird durch Umkristallisieren gereinigt. Reine Borsäure erhält man auch durch Versetzen einer heißen, ges. Boraxlös. mit reiner Salzsäure; Na₂B₄O₇ + 2 HCl + 5 H₂O = 2 NaCl + 4 H₃BO₃.

Eigensch. Glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen, in 3 T. kochendem u. 25 T. kaltem W., sowie in Wg. lösl.; beim Kochen der wässrigen Lös. mit den Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen auf 100° geht sie in Metabor-säure über: H₃BO₃ = HBO₂ + H₂O, beim Erhitzen auf 140° entsteht Tetrabor-säure: 4 H₃BO₃ = H₂B₄O₇ + 5 H₂O, 4 HBO₂ = H₂B₄O₇ + H₂O, beim Glühen Bortrioxyd.

Sie ist eine sehr schwache Säure; aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie beim Erhitzen die meisten Säuren aus deren Salzen; z. B. 3 Na₂SO₄ + 2 H₃BO₃ = 2 Na₃BO₃ + 3 H₂SO₄ (s. unten).

Borsäure Salze oder Borate. Die natürlich vorkommenden Borate leiten sich alle von der Tetrabor-säure (Pyroborsäure) ab; von der Orthoborsäure sind nur org. Verb. bekannt; die anorg. Orthoborate zerfallen beim Lösen in W. in Borsäure u. Meta- oder Tetraborate.

Erkenn. 1. Die Lös. der Borsäure in Wg. brennt angezündet mit grüner Flamme.

2. Die wässrige Lös. der Borsäuren färbt Kurkumapapier nach dem Austrocknen rotbraun, Alkalien bräunen feuchtes Kurkumapapier, u. Säuren führen diese Bräunung wieder in gelb über, während die Bräunung durch Borsäure von Säuren nicht verändert wird.

Alle Borate geben die Borsäurereaktionen, wenn man sie zur Bild. freier Borsäure mit Salzsäure bei der Kurkuma-, mit Schwefelsäure bei der Flammenreaktion versetzt.

Überborsäure, HBO₃, ist nur in ihren Salzen bekannt, z. B.

als Nat.
H₂O₂ a
NaCl a

Z

Hi

Zinn,

ersten

nur vi

Kohler

Arsen,

zunehm

metall

N = 14

C = 12

Die

metalli

diese fl

H; ihre

sie wer

Er

lich a

welche

alle be

Die

oder C

Cullina

Da

durch

kühlen

Eig

bisweil

Elekt.,

u. von

vermö

eigene

Vo

in Sau

Sauers

als Natriumperborat, NaBO_3 ; dieselben entstehen durch Einw. von H_2O_2 auf Lös. der Tetraborate, woraus sie beim Sättigen mit NaCl ausfallen; sie werden energische Oxydationsmittel.

Elemente u. Verbindungen der Kohlenstoffgruppe.

Hierher gehören Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Titan, Zirkonium, Thorium. Die fünf ersten Elemente treten zwei- u. vierwertig, die übrigen drei nur vierwertig auf. Germanium, Zinn, Blei stehen zum Kohlenstoff u. Silizium in derselben Beziehung, wie das Arsen, Antimon, Wismut zum Stickstoff u. Phosphor; mit zunehmendem Atomgew. zeigt sich der Übergang vom metalloiden zum metallischen Charakter.

N = 14. P = 31. As = 75. Sb = 120. Bi = 208.
C = 12. Si = 28. Ge = 72. Sn = 118. Pb = 207.

Die Elemente zeigen vom Germanium an noch mehr metallischen Charakter als Arsen u. Antimon, bilden wie diese flüchtige Chloride, verbinden sich aber nicht mehr mit H; ihre Monoxyde sind Basen-, ihre Dioxyde Säureanhydride; sie werden daher erst bei den Metallen besprochen.

1. Kohlenstoff oder Carboneum.

Atomgewicht 12 = C.

Er tritt frei in drei allotropen Modif. auf, nämlich als Diamant, Graphit u. amorpher Kohlenstoff, welche nur die eine gemeinsame Eigensch. haben, daß sie alle bei der Verbrennung mit O Kohlendioxyd, CO_2 , liefern.

Diamant. *Vork.* In regulären Rhombendodekaedern oder Oktaedern, mit meist gekrümmten Flächen; der sog. Cullinandiamant, der größte der Erde, wog roh 720 g.

Darst. In mikroskopischen Krist. wurde Diamant durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem Eisen u. Abkühlen des Gemenges unter hohem Druck erhalten.

Eigensch. Er hat das spez. Gew. 3,5, ist durchsichtig, bisweilen gefärbt, leicht zu pulvern, Nichtleiter der Elekt., schlechter Leiter der Wärme, besitzt großen Glanz u. von allen bekannten Stoffen das stärkste Lichtbrechungsvermögen, sowie die größte Härte, so daß er nur mit seinem eigenen Pulver (dem Diamantbord) geschliffen werden kann.

Von Chemikalien wird Diamant nicht angegriffen, nur in Sauerstoff erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxyd; bei Sauerstoffabschluß sehr stark erhitzt, geht er in Graphit über.

Graphit, Plumbago, Schreibblei, Reißblei. *Vork.* Meist in blättrig-kristallin., grauschwarzen, weichen Massen, welche auf Papier abfärben u. zu Bleistiften, Schmelztiegeln, Eisenschwärze (Ofenschwärze) dienen, selten in grauen, hexagonalen Blättchen.

Darst. Durch Zusammenschmelzen amorpher Kohle mit Eisen, wobei sich der Kohlenstoff löst u. beim Erkalten des Eisens in grauschwarzen Blättchen abscheidet.

Eigensch. Er hat das spez. Gew. 2,25, leitet Wärme u. Elekt. gut, ist in O noch schwieriger zu CO_2 verbrennbar als Diamant, wird durch starke Oxydationsmittel zu der festen, gelben Graphitsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$, oxydiert (s. oben), durch andere Chemikalien aber nicht angegriffen.

Amorpher Kohlenstoff. *Vork.* Frei nur unrein als fossile Kohle (S. 216), gebunden als Hauptbestandteil aller brennbaren Teile der Tiere u. Pflanzen, u. in den durch langsame Zersetzung derselben entstandenen Produkten, z. B. im Torf, im Petroleum, Erdwachs, Asphalt, ferner als Kohlendioxyd, Kohlensäure u. in deren Salzen (s. S. 220).

Darst. 1. Rein wird er erhalten durch Verkohlen von reinem Zucker, worauf der so erhaltene Kohlenstoff zur Entfernung der Mineralstoffe mit Schwefelsäure u. zuletzt mit Flußsäure gekocht u. dann im Chlorstrom zur Entfernung des stets vorhandenen Wasserstoffs geglüht, gewaschen u. getrocknet wird.

2. Unrein entsteht er durch Erhitzen vieler Kohlenstoffverb. bei Luftabschluß, wobei flüchtige Kohlenstoffverb. usw. entweichen u. ein Teil des Kohlenstoffs, eventuell gemengt mit den in den org. Verb. enthalten gewesen anorg. Bestandteilen, zurückbleibt.

Eigensch. Je nach seiner Reinheit bildet er ein schwarzes, lockeres Pulver oder graue bis schwarze, undurchsichtige, kompakte Massen vom spez. Gew. 1,5—2,3, die je nach ihrer Dichtigkeit Elekt. u. Wärme mehr oder minder gut leiten (Anw. als sog. elekt. Kohlen für Bogenlampen u. Elektroden).

Kohlenstoff ist geruch- u. geschmacklos, nur in geschmolzenem Eisen lösl., nicht schmelzbar, bei etwa 3500° ohne zu schmelzen flüchtig u. sich dann als Graphit verdichtend. Bei gew. Temp. ist er unveränderlich, bei höherer

Temp.
Kohlen
gemein
der Gl
deren
Starke
Melli
Po
u. sch
viele
Holzk
Mi
Sauer
u. der
Verb.;
keit u
reichb
sehr s
Karbon
unter
Di
Sauer
M
hoher
trotzde
Kohlen
Al
wasser
andere
die Ch
wasser
M
indirek
wasser
zu Di
Zyanv
Chemie
D
reinen
K
stoffrei

Temp. an der Luft unter Licht- u. Wärmeentwicklung zu Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd verbrennend, wobei etwa beigemengte anorg. Substanzen als Asche zurückbleiben; in der Glühhitze entzieht amorphe Kohle den meisten Oxyden deren Sauerstoff u. ist daher ein kräftiges Reduktionsmittel. Starke Oxydationsmittel können ihn anderseits zu fester Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, oxydieren.

Poröser oder feingepulverter Kohlenstoff adsorbiert Gase u. scheidet Farbstoffe, Bitterstoffe, Alkaloide und viele Metallsalze aus deren Lös. auf sich ab; 1 Volum Holzkohle adsorbiert 90 Volume NH_3 oder 9 Volume O.

Mit Fluor vereinigt er sich schon bei gew. Temp., mit Sauerstoff, Schwefel, Eisen bei Rotglut, mit Bor, Silizium u. den meisten Metallen erst bei etwa 3000° zu festen Verb.; diese heißen Karbide u. sind durch ihre Beständigkeit u. Nichtflüchtigkeit selbst bei den höchsten bis jetzt erreichbaren Temp. ausgezeichnet; dieselben krist. meistens sehr schön u. werden durch Säuren u., mit Ausnahme der Karbide des Eisens, Chroms, Titans, auch schon durch W. unter Bild. flüchtiger Kohlenwasserstoffe zersetzt.

Die Verbrennung sehr fein verteilten Kohlenstoffs in Sauerstoff oder in Luft kann unter Explosion erfolgen.

Mit Wasserstoff vereinigt er sich direkt nur bei sehr hoher Temp. zu Azetylen, C_2H_2 , Methan, CH_4 , Äthan, C_2H_6 , trotzdem ist die Zahl der bekannten indirekt erhaltenen Kohlenwasserstoffe eine äußerst große.

Alle Verb. des Kohlenstoffs (außer CO) lassen sich als Kohlenwasserstoffe betrachten, deren H-Atome ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen vertreten sind, weshalb die Chemie der Kohlenstoffverb. auch als die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate bezeichnet wird.

Mit Halogenen entstehen Verb. des Kohlenstoffs nur indirekt, durch die Einw. der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe, mit Stickstoff vereinigt er sich nur indirekt zu Dizyan, $NC \cdot CN$, von welchem sich zahlreiche andere Zyanverb. ableiten, welche wie die der Halogene in der org. Chemie besprochen werden.

Die wichtigsten Sorten des zu techn. Zwecken dienenden unreinen, amorphen Kohlenstoffs sind folgende:

Kien- oder Lampenruß, Fuligo, durch Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen, wie Terpentinöl, Harze usw., bei beschränk-

tem Luftzutritt erhalten, ist fast reiner Kohlenstoff u. dient zur Bereitung der Tusche u. Druckerschwärze.

Holzkohle, gepulvert *Carbo Ligni pulveratus, Carbo vegetabilis, wird durch Verkohlen von Holz in Meilern oder bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten, hat noch die Struktur des Holzes u. zeigt die Eigensch. poröser Kohle (s. oben). Dichte u. dann Elekt. leitende Holzkohle erhält man durch Glühen von Fäden aus Zellulose in Leuchtgas (Glühlampenfäden).

Tierkohle, Carbo animalis, Beinschwarz, gebranntes Elfenbein, durch Verkohlung tierischer Stoffe (Blutkohle, Knochenkohle oder Spodium) erhalten, besitzt die Eigensch. poröser Kohle noch mehr als Holzkohle, da der Kohlenstoff mit vielen Mineralbestandteilen gemischt u. also sehr fein verteilt ist.

Retortengraphit setzt sich bei der Leuchtgasdarst. aus demselben an den Wänden der Retorten ab, ist hart u. dicht, leitet Elekt. gut, dient zu galvanischen Elementen.

Koks heißen die bei der Leuchtgasdarst. hinterbleibenden (Gaskoks) oder in Kokereien hergestellten (Destillationskoks) ausgeglühten, fossilen Kohlen (s. org. Chemie).

Fossile Kohlen sind aus vorweltlichen Pflanzen durch eine Art Vermoderung entstanden, indem wie bei der Verkohlung H u. Sauerstoff zum größten Teil als W. austraten u. zuletzt alle Pflanzenstruktur verschwand. Torf enth. etwa 60, Braunkohle 70, Steinkohle 75—90, Anthrazit 95—98 Proz. Kohlenstoff.

Die Malerfarben Kasselerbraun u. Umbra oder Kölnerbraun sind gepulverte, eisenhaltige Braunkohlen. Polierfähige Kohle dient als Gagat, Jet, schwarzer Bernstein zu Schmucksachen.

a. Verbindungen mit Sauerstoff.

Kohlensuboxyd, C_3O_2 .	Kohlenoxyd, CO.
Kohlendioxyd, CO_2 .	Kohlensäure, H_2CO_3 .
—	Überkohlensäure, $H_2C_2O_6$.

Kohlenoxyd, CO. Vork. Adsorbiert in vulk. Gesteinen, frei in den Produkten der ungenügenden Verbrennung von Kohlenstoff u. dessen Verb.

Bild. Bei jeder Verbrennung von Kohlenstoff unter ungenügendem Sauerstoff-, bzw. Luftzutritt, z. B. in schlecht ziehenden Öfen, beim Heizen mit Kohlenpfannen, im Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas, Hochofengas, im Tabakrauch. Bei allen Reduktionen durch überschüssigen, glühenden Kohlenstoff; z. B. $CuO + C = Cu + CO$.

Darst. 1. Durch Leiten von Kohlendioxyd über stark glühende Kohlen, wobei sich das Gasvolum verdoppelt: CO_2 (1 Mol. = 2 Volume) + C = $2CO$ (2 Mol. = 4 Volume).

Auch beim Leiten von CO_2 über glühenden Zinkstaub oder Glühen des letzteren mit Magnesium- oder Kalziumkarbonat, wobei

diese in
etztere
2.
mit Sch
entwick
von Al
Auc
säure,
(s. diese
Ein
oder de
3. 2
deren C
(Generat
schichte
W
glühend
W. zwis
Sau
Generat
Eig
als Lu
In W.
des Ku
Ang
zu CO_2
durch s
höherer
viele M
u. Palla
Kälte a
Entzünd
es sich
mit Sch
Eing
hämoglo
ständiges
Mit
 $Fe(CO)_4$
brechend
oxyd kal
Bei
Formalde

diese in Magnesium- oder Kalziumoxyd u. Kohlendioxyd zerfallen u. letzteres dann reduziert wird, z. B. $\text{Zn} + \text{CaCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{CO}$.

2. Im kleinen durch Erhitzen von Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) mit Schwefelsäure: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$; das sich entwickelnde Gasgemisch leitet man durch eine wäss. Lös. von Alkalihydroxyd, welches nur das CO_2 absorbiert.

Auch bei Erhitzung von vielen anderen C-Verb. mit Schwefelsäure, z. B. von Zitronen- oder Äpfelsäure, Kaliumferrozyanid (s. diese), wird CO meist neben CO_2 erhalten.

Einfach ist die Darst. durch Erwärmen von Ameisensäure oder deren Salzen mit konz. Schwefelsäure $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

3. Zu techn. Heizzwecken erzeugt man es, gemengt mit anderen Gasen; Generatorgas stellt man in besonderen Öfen (Generatoren) durch ungenügende Verbrennung von hohen Kohlen-schichten mit Luft her, dasselbe besteht aus CO, N u. etwas CO_2 .

Wassergas entsteht beim Leiten von Wasserdämpfen über glühende Kohlen, sowie wenn der elekt. Flammbogen unter W. zwischen Kohlenstiften übergeht: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$.

Saug-, Misch- oder Dowsongas ist ein Gemenge von Generator- u. Wassergas, enthält also neben CO u. H_2 auch N u. CO_2 .

Eigensch. Geruchloses, neutrales Gas, 0,967 mal schwerer als Luft, bei -190° flüssig werdend, bei -212° krist. In W. ist es fast unlösl., von einer ammoniakalischen Lös. des Kuprochlorids wird es rasch absorbiert.

Angezündet verbrennt es mit blauer, charakt. Flamme zu CO_2 ; es unterhält die Verbrennung der Stoffe nicht; durch sein Bestreben CO_2 zu bilden, ist es, namentlich bei höherer Temp., ein starkes Reduktionsmittel; es führt daher viele Metalloxyde in der Hitze in Metalle über, aus Gold- u. Palladiumsalzlös. scheidet es deren Metalle schon in der Kälte ab (s. unten). Mit O gemischt explodiert es beim Entzünden unter CO_2 -Bild., mit Chlor oder Brom verbindet es sich im Sonnenlichte zu COCl_2 oder COBr_2 (S. 218), mit Schwefeldämpfen erhitzt zu COS (S. 221).

Eingeatmet verursacht es Vergiftung, indem es das Oxyhämoglobin des Blutes in zur Atmung ungeeignetes, beständiges Kohlenoxydhämoglobin überführt.

Mit feinverteiltem Eisen bildet es bei 40° Eisenkohlenoxyd, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, mit Nickel Nickelkohlenoxyd, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, beide lichtbrechende Flüss., mit Kalium (s. dieses) bei 80° festes Kohlenoxydkalium (COK_2), sämtliche erhitzt explodierend.

Bei der dunklen, elekt. Entladung bildet es mit H gemischt Formaldehyd: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$, mit Wasserdampf gemischt Ameisen-

säure: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2$, in schmelzende Alkalihydroxyde eingeleitet bildet es Ameisensäure Alkalin: $\text{CO} + \text{KOH} = \text{CHKO}_2$.

Erkenn. 1. Infolge seiner reduz. Eigensch. schwärzt CO mit Palladochloridlös. befeuchtetes Papier, indem Palladium abgeschieden wird: $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$; um Luft auf CO zu prüfen, leitet man sie durch Palladochloridlös.

2. Kohlenoxydhämoglobin besitzt ein charakt. Absorptionsspektrum aus zwei dunklen Streifen, welche durch Reduktionsmittel nicht verändert werden (Unterschied vom ähnlichen Oxyhämoglobinspektrum, S. 83); man kann daher die geringsten Mengen von Kohlenoxyd erkennen, wenn man das zu prüfende Gas durch verd. Blut leitet u. dieses dann im Spektralapparat untersucht.

Kohlenoxychlorid, COCl_2 , Karbonylchlorid, das Säurechlorid der Kohlensäure (S. 120), erhält man als erstickend riechendes Gas aus gleichen Volumen $\text{CO} + \text{Cl}_2$ im Sonnenlichte (daher auch Phosgengas genannt), welches beim Abkühlen eine bei 8° siedende Flüss. bildet, die durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist u. durch W. zerlegt wird: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$.

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 .

Vork. In geringer Menge in der Luft u. in jedem natürlichen W., in größerer Menge in den sog. Sauerbrunnen (S. 142), zum Teil als gelöste Kohlensäure, H_2CO_3 .

In vulkanischen Gegenden strömt es aus der Erde (Hundsgrotte zu Neapel, Kraterbecken der Eifel), häufig findet es sich auch in Brunnen u. Bergwerken (stickende oder schwere Wetter), absorbiert in vielen Eruptivgesteinen u. im Ackerboden. Gebunden findet es sich in den Karbonaten, z. B. als Kalkstein, CaCO_3 , u. Dolomit, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, ganze Gebirge bildend; flüssig kommt es eingeschlossen in einigen Mineralien vor.

In der Tierwelt findet es sich in der ausgeatmeten Luft u. in den Darmgasen, lose gebunden an den Blutfarbstoff, gebunden als Alkalikarbonat in den alkalisch reagierenden Flüss. (Blut, Galle, Sekrete), als CaCO_3 u. MgCO_3 im Harn der Pflanzenfresser, in den Knochen u. in vielen pathologischen Konkrementen. Alle Pflanzen enthalten in der Asche Karbonate, die beim Verbrennen aus vorhanden gewesenen org. Salzen entstehen.

Bild. 1. Bei der vollständigen Oxydation (S. 216) des Kohlenstoffs u. aller Kohlenstoffverb., also beim Verbrennungs-, Atmungs-, Fäulnis- u. Verwesungsprozeß.

2. Beim Verbrennen von CO, sowie von Kohle, mit einem Überschusse von Luft oder Sauerstoff: $\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}_2$.

3. Beim Glühen von überschüssigen Metalloxyden mit Kohle: $2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$.

4. (Ursach
Dan
meist
+ 2H
2.
viel Lu
Kalziun
Eig
mal so
brennun
zur Lu
von CO
langsam
können
Bei
glühend
CO₂ üb
Kalium
Kohlenst
1 V
reagiert
von All
naten,
Bei
es sich
vom sp
flüss. I
LäB
fließen,
wird so
kristallin
Drucke
Luftdruck
Fest
seine Te
Äther er
Bei
CO₂ mit
CO₂ + 2
Eine
bei 300°
Sein
in einem

4. Neben Wg. bei der Hefegärung zuckerhaltiger Flüss. (Ursache der Unglücksfälle in Gäräumen).

Darst. 1. Durch Übergießen eines Karbonats mit Säure; meist nimmt man Marmor u. Chlorwasserstoffsäure: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$.

2. Im großen unrein, durch Verbrennen von Koks mit viel Luft oder durch Glühen von Karbonaten, meist von Kalziumkarbonat (Kalkstein): $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Eigensch. Geruchloses Gas, säuerlich schmeckend, 1,5 mal schwerer wie Luft, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend; die Beimischung einiger Proz. CO_2 zur Luft wirkt erstickend, weil dadurch die Ausscheidung von CO_2 aus der Lunge durch verminderte Diffusion verlangsamt wird. Stoffe mit großer Verwandtschaft zum O können es bei höherer Temp. zu CO oder zu C reduzieren.

Bei 1300° oder durch elekt. Funken zerfällt es in $\text{CO} + \text{O}$; glühende Kohle reduziert es zu CO, während bei 450° dieses in CO_2 übergeht (umkehrbare Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$); wird Kalium oder Magnesium in CO_2 erhitzt, so oxydieren sie sich, u. Kohlenstoff scheidet sich als Ruß ab.

1 Volum W. löst bei 15° 1 Volum CO_2 ; die wäss. Lös. reagiert schwach sauer, das trockene Gas selbst neutral; von Alkalilauge wird es leicht, unter Bild. von Alkalikarbonaten, absorbiert: $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Bei -80° oder bei 0° unter 35 Ätm. Druck verwandelt es sich in eine neutrale, mit W. nicht mischbare Flüss., vom spez. Gew. 1,18, welche in eisernen Zylindern als sog. flüss. Kohlensäure in den Handel kommt.

Läßt man flüss. Kohlendioxyd im dünnen Strahle in ein Tuch fließen, so nimmt ein Teil sofort wieder Gasform an, u. dabei wird so viel Wärme gebunden, daß der andere Teil zu weißen, kristallin. Flocken erstarrt, welche schon bei -65° unter einem Drucke von 3,5 Ätm. schmelzen, weshalb festes CO_2 unter gew. Luftdrucke direkt wieder in Gasform übergeht (S. 69).

Festes CO_2 verflüchtigt sich nur langsam beim Liegen, wobei seine Temp. auf -78° sinkt; eine Mischung desselben mit etwas Äther erzeugt beim Verdunsten eine Temp. etwa von -90° .

Bei der dunklen elekt. Entladung wird eine Mischung von CO_2 mit Wasserdampf oder mit H in Ameisensäure übergeführt: $\text{CO}_2 + 2\text{H} = \text{CH}_2\text{O}_2$. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O}$.

Eine Mischung von CO_2 mit H über feinverteiltes Nickelmetall bei 300° geleitet, bildet Methan: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Seine Zusammensetzung läßt sich feststellen, indem man in einem gemessenen Volum Sauerstoff reinen Kohlenstoff verbrennt,

wobei nach dem Erkalten an Stelle des angewandten Sauerstoffs das gleiche Volum Kohlendioxyd erhalten wird; 2 Volume Kohlendioxyd, welche 44 Gewtle. wiegen, enthalten daher 2 Volume oder 32 Gewtle. Sauerstoff u. folglich $44 - 32 = 12$ Gewtle. Kohlenstoff.

Kohlensäure, H_2CO_3 oder $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$, ist frei nicht bekannt, man kann aber die wäss. Lös. des CO_2 als ihre Lös. betrachten: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$; da H_2CO_3 eine schwache Säure ist, so reagieren ihre mit starken Basen gebildeten, neutralen Salze noch basisch (S. 62).

Kohlensäure Salze oder Karbonate kann man durch Sättigen von Basen mit Kohlendioxyd erhalten, z. B. $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{KHCO}_3$; sie werden von jeder stärkeren Säure unter Aufbrausen zersetzt, indem die freiwerdende Kohlensäure sofort zerfällt: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Erkenn. Bringt man in einen Raum, der Kohlendioxyd enthält, einen mit klarer Barium- oder Kalziumhydroxydlös. befeuchteten Glasstab, so trübt sich die Lös. durch Bild. von unlös. Barium- oder Kalziumkarbonat.

Aus den Karbonaten macht man durch Zusatz einer Säure CO_2 frei u. hält über die Flüss. den mit obigen Lös. befeuchteten Glasstab. Geringe Mengen erkennt man an der Trübung, die obige Lös. erleiden, wenn man das zu prüfende Gas einleitet.

Überkohlensäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{HO}\text{---}\text{COO}\text{---}\text{OOC}\text{---}\text{OH}$, ist nur in ihren Salzen, den Perkarbonaten, bekannt; dieselben entstehen, wenn die wäss. Lös. von Karbonaten unter -10° der Elektrolyse unterworfen wird. Sie wirken in wäss. Lös. oxydierend wie H_2O_2 , welches sie auch mit verd. Säuren entwickeln: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2$. W. entwickelt mit denselben Sauerstoff: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{HOH} = 2\text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Kohlensuboxyd, C_3O_2 oder $\text{OC}\equiv\text{C}\equiv\text{CO}$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonsäure (s. diese) u. bildet ein unerträglich riechendes, sehr reaktionsfähiges, unter C-Abscheidung brennbares Gas, bei 7° flüssig werdend u. bald in festes, dunkles polymeres $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ übergehend.

b. Verbindungen mit Schwefel.

Kohlendisulfid, CS_2 .	Sulfokohlensäure, H_2CS_3 .
Kohlenoxysulfid, COS .	{ Monosulfokohlensäure, $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$.
	{ Disulfokohlensäure, H_2COS_2 .

Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, CS_2 , Carboneum sulfuratum. *Darst.* Durch Leiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen u. Abkühlen der entweichenden Schwefelkohlenstoffdämpfe.

Eigensch. Stark lichtbrechende Flüss. vom spez. Gew.

1,29, unangenehm, wenn rein aber ätherisch riechend, bei 46° siedend, bei -120° krist., leicht entzündlich u. mit bläulicher Flamme verbrennend: $\text{CS}_2 + 6\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$.

Sein Dampf ist giftig u. explodiert mit Luft oder O gemischt schon mit glimmenden Stoffen. Es löst Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, Harze, Kautschuk u. fette Öle leicht auf, mischt sich mit Wg. u. Ä., nicht aber mit W.

Trisulfokohlensäure, H_2CS_3 , scheiden Säuren aus Sulfokarbonaten als widerlich riechende, rotbraune, unbeständige Flüss. ab.

Sulfokohlensäure Salze oder Sulfokarbonate. Wie CO_2 mit Metalloxyden Karbonate bildet, so CS_2 mit Metallsulfiden Sulfokarbonate, z. B. entsteht Natriumsulfokarbonat beim Auflösen von CS_2 in konz. Natriumsulfidlös.: $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_3$.

Kohlenoxysulfid, COS , findet sich in Mineralquellen, entsteht durch Leiten von Schwefeldämpfen u. Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre, besser durch Übergießen von Schwefelzyankalium (KCNS) mit Schwefelsäure, wobei Schwefelzyanwasserstoff frei wird, welcher sofort in Kohlenoxysulfid u. Ammoniak zerfällt: $\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$. Es ist ein schwefelwasserstoffähnlich riechendes Gas, leicht entzündlich u. zu $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ verbrennend.

Monosulfokohlensäure, $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ ($= \text{H}_2\text{O} + \text{COS}$) u.

Disulfokohlensäure, H_2COS_2 ($= \text{H}_2\text{S} + \text{COS}$), sind nur in ihren Salzen u. Estern bekannt (s. org. Chemie).

2. Kiesel oder Silizium.

Atomgewicht 28,3 = Si.

Vork. Nicht frei, sondern nur als Siliziumdioxyd, Kieselsäure u. deren Salze (s. diese) in allen drei Naturreichen.

Darst. 1. Krist. Silizium entsteht, wenn man bei der Darst. des amorphen Si Zink zusetzt; es löst sich dann in dem geschmolzenen Zink u. scheidet sich beim Erkalten desselben krist. aus, worauf man durch Behandeln mit HCl das Zink entfernt. Legiert mit etwas Magnesium erhält man es auch durch Z sammenschmelzen von Sand (SiO_2) u. Magnesiumpulver.

Ein Gemenge von Sand, Schwefel u. gepulvertem Aluminium (s. dieses) liefert es nach dem Abbrennen neben Aluminiumsulfid.

2. Amorphes Silizium entsteht beim Glühen von Natriumsilikofluorid mit Natrium: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Na} = 6\text{NaF} + \text{Si}$, worauf man das NaF durch Auskochen mit W. entfernt.

Eigensch. Krist. Silizium wird bei der Darst. in zwei Modif. erhalten, welche denen des Kohlenstoffs entsprechen, nämlich entweder in grauen, graphitartigen Blättchen oder in schwarzen, starkglänzenden, regulären Oktaedern, vom spez. Gew. 2,5, die sehr hart sind, selbst in O geglüht sich nicht verändern u. nur lösl. sind in einem Gemisch von Fluß- u. Salpetersäure.

Amorphes Silizium ist ein rotbraunes, stark reduzierendes Pulver vom spez. Gew. 2,35, beim Glühen an der Luft zu SiO_2 verbrennend, lösl. in Flußsäure zu SiF_4 , in Königsw. oder beim Erhitzen in Chlorgas zu SiCl_4 , beim Kochen mit Alkalilauge lösl. zu Alkalisilikaten, z. B. $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}$.

Beim Erhitzen mit versch. Metallen bildet es Silizide, z. B. Kuprisilizid, SiCu_2 , Aluminiumsilizid, Al_4Si_3 ; gew. werden dieselben durch Erhitzen der betr. Metalloxyde mit Kohle im elekt. Ofen als weiße, kristallin. Massen erhalten, die W. meistens unter Entw. von SiH_4 zersetzt.

Bei hoher Temp. bildet es mit S Siliziumsulfid, SiS_2 , mit N Siliziumnitrid, Si_3N_4 , mit C Siliziumkarbid, SiC , mit HCl -Gas Siliziumchlorid nebst Siliziumchloroform, SiHCl_3 , welches dem Chloroform, CHCl_3 , analog konstituiert ist.

Außer Siliziumchloroform sind noch versch. den betr. Kohlenstoffverb. analog konstituierte Siliziumverb. bekannt (s. org. Chemie, Verb. der Alkoholradikale mit Metalloiden).

a. Verbindungen mit Wasserstoff usw.

Siliziumwasserstoff, SiH_4 , wird durch Auflösen von Magnesiumsilizid in verd. Salzsäure: $\text{SiMg}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$ als farbloses Gas erhalten; bei gelindem Erwärmen, oder bei Verdünnung durch H entzündet es sich u. verbrennt zu W. u. SiO_2 .

Siliziumchlorid, SiCl_4 , entsteht beim Erhitzen von Si, oder eines Gemenges von Siliziumdioxid u. Kohle mit Chlorgas: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$, als rauchende, stechend riechende Flüss., bei 75° siedend, mit W. Kieselsäure abscheidend.

Siliziumfluorid, SiF_4 . Darst. Durch Einw. von Fluorwasserstoff auf Siliziumdioxid oder Silikate (S. 171).

Man erwärmt Kalziumfluorid u. Sand (SiO_2) oder Glaspulver mit Schwefelsäure; es bildet sich zuerst HF, welcher dann auf das SiO_2 einwirkt: $2\text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + 4\text{HF}$. $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$. Das gebildete W. wird von der Schwefelsäure gebunden u. Siliziumfluorid entweicht.

Eigensch. Stechend riechendes, rauchendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, bei -160° flüssig werdend. W. zerlegt es zu Kieselsäure u. Siliziumfluorwasserstoff: $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$; trennt man die ausgeschiedene, gallertartige Kieselsäure durch Filtration, so erhält man eine wäss. Lös. der

Siliziumfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , als saure, rauchende, farblose Flüss.; wasserfrei ist dieselbe nicht bekannt, da beim Abdampfen SiF_4 entweicht u. HF in Lös. bleibt;

beim vollständigen Verdampfen im Platingefäße hinterläßt sie keinen Rückstand, da sie zu flüchtigem $\text{SiF}_4 + 2\text{HF}$ zerfällt. Mit Basen bildet sie Salze, die Silikofluoride, von denen K_2SiF_6 u. BaSiF_6 in W. unlösl. sind (quant. Best. des Kaliums u. Bariums).

Siliziumkarbid, SiC , Siliziumkohlenstoff, an Härte nur vom Diamant übertroffen, wird von keiner Säure angegriffen, bildet blaugrüne Krist., unrein graue, kristallin. Massen u. wird so als Karborund für die Schleiftechnik durch Reduktion von Sand (SiO_2) mit Kohle im elekt. Ofen hergestellt.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Siliziumoxyd, SiO .

Siliziumdioxyd, SiO_2

{ Orthokieselsäure, H_4SiO_4 .
Metakieselsäure, H_2SiO_3 .
Polykieselsäure, $n\text{H}_4\text{SiO}_4 - x\text{H}_2\text{O}$.

Siliziumoxyd, SiO , entsteht beim Glühen von SiO_2 mit Reduktionsmitteln (Si , SiC) in einem indifferenten Gase im elekt. Ofen als brauner Rauch, der sich zu einem braunen Pulver vom spez. Gew. 2,24 verdichtet; es ist schwerer in HF lösl. wie SiO_2 .

Siliziumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 . *Vork.* Frei krist. als Bergkrist. u. Quarz, amorph findet es sich als Opal, auch bildet es viele Versteinerungen; als Infusorienerde oder Kieselgur u. als Tripel stellt es den Rückstand von Infusorien dar. Gebunden ist es in der Kieselsäure u. in deren Salzen (s. S. 224) enthalten.

Bergkristall bildet farblose, durchsichtige, hexagonale Säulen; durch Eisen hellgelb gefärbt heißt er Zitrin (Goldtopas), durch Mangan violett gefärbt Amethyst, durch org. Stoffe graubraun gefärbt Rauchtopas, in hexagonal. Drillingskrist. Tridymit.

Quarz bildet farblose, undurchsichtige hexagonale Säulen oder gelbliche oder grauweiße, undurchsichtige, körnig kristallin. Massen. Es tritt als Quarzit felsbildend auf u. ist ein Hauptbestandteil des Granits, Syenits u. Gneises; in Geschieben u. Körnern (Sand) bedeckt Quarz große Teile der Erdoberfläche; Sandstein besteht aus durch Bindemittel verkitteten Quarzkörnern.

Opal bildet glasige, farblose oder gefärbte Massen. Gemenge von krist. u. amorphem SiO_2 sind die versch. gefärbten Mineralien Achat, Aventurin, Chalzedon, Chrysopras, Feuerstein, Heliotrop, Hornstein, Jaspis, Karneol, Katzenauge, Onyx, Tigerauge.

Darst. 1. Amorph entsteht es durch Verbrennen amorphen Siliziums oder Glühen der Kieselsäuren.

2. Krist. entsteht es beim langen Erhitzen von amorphem SiO_2 bis nahe zu dessem Schmelzpunkt.

Eigensch. Von allen Säuren löst nur Flußsäure SiO_2 auf; amorph löst es sich auch beim Kochen mit Alkalilauge

zu den betr. Silikaten (S. 225); krist. hat es das spez. Gew. 2,6, amorph ist es ein weißes, leichtes Pulver vom spez. Gew. 2,2; im Knallgasgebläse schmilzt es.

Geschmolzen wird es zu Gefäßen für chem. Zwecke (Quarzglas) verarbeitet, welche in allen gew. Flammen unschmelzbar u. gegen den größten Temperaturwechsel, wegen des kleinen Ausdehnungskoeffizienten des amorphen Quarzes, unempfindlich sind, aber von Basen angegriffen werden.

Erkenn. Wie die kiesel-sauren Salze (S. 226).

Kieselsäuren, H_4SiO_4 , H_2SiO_3 , $n\text{H}_4\text{SiO}_4 - x\text{H}_2\text{O}$.

Vork. Frei, kolloid gelöst, in manchen Quellwässern, namentlich in den heißen Springquellen von Island u. Neuseeland, aus denen sie sich teilweise als lockere Masse (Kieselsinter, Kieseluff) absetzen.

Kieselsaure Salze bilden die meisten Gebirgsarten u. Mineralien, im Tierreiche finden sie sich in Spuren in vielen Geweben, in etwas größerer Menge in den Infusorienpanzern, Federn, Stacheln, Haaren, im Pflanzenreich in vielen Gräsern, Schachtelhalmen, im spanischen Rohr.

Darst. Fügt man zur Lös. eines Alkalisilikats (s. kiesel-saure Salze) Salzsäure, so scheidet sich, je nach der Konz. der Lös. oder der Säure, entweder sofort der größte Teil der Kieselsäure als farblose, gallertartige Masse ab, oder es bleibt derselbe, zuweilen auch alle Kieselsäure, kolloid gelöst; z. B. $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{H}_4\text{SiO}_4$. Aus dieser noch $\text{HCl} + \text{NaCl}$ enthaltenden wäss. Lös. der Kieselsäure wird eine reine Kieselsäurelös. durch Dialyse (S. 49) erhalten; dieselbe kann durch Eindampfen noch etwas konz. werden, erstarrt aber dabei schließlich zu einer Gallerte von wasserhaltiger Kieselsäure (Kieselsäuregel, S. 61).

Eigensch. Die normale oder Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , läßt sich nicht als solche isolieren, da sie schon beim Stehen W. abscheidet u. in Metakieselsäure, H_2SiO_3 , übergeht, die ebenfalls so leicht W. abspaltet, daß man beim Trocknen derselben nur Gemenge von $\text{H}_2\text{SiO}_3 + x\text{SiO}_2$ als feines, amorphes, weißes Pulver erhält.

Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , kann, wie viele andere mehrbas. Säuren, durch Zusammentreten mehrerer Mol. unter Wasserabspaltung Anhydrosäuren bilden, welche aber in viel größerer Anzahl bekannt sind u. Polykieselsäuren heißen, z. B. $2\text{H}_4\text{SiO}_4$ gibt $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$

+ 2 H₂O
+ H₂O
H₄Si₃O₁₀

Die
Ortho-
gehen
setzung
u. je
Atome
u. die

Ki
vorkom
Polykie
oder M
Schmel
Mengen
erhalten
silikat)
silikat)

Die
unl. in
entspr.
Doppel
Alkalid
Silikatr
Flußsä

Sol
haltenen
werden.
wobei d
+ 16 H₂O
der fei
wobei w
CaK₂Si₂

Die
der Ko
liche ch
(s. Alu
Erk
oder S
(S. 240)

Arn

+ 2H₂O oder H₂Si₂O₅ + 3H₂O; 3H₄SiO₄ gibt H₁₀Si₃O₁₁ + H₂O oder H₈Si₃O₁₀ + 2H₂O oder H₆Si₃O₉ + 3H₂O oder H₄Si₃O₈ + 4H₂O oder H₂Si₃O₇ + 5H₂O usw.

Diese Säuren lassen sich aus denselben Gründen wie Ortho- u. Metakieselsäure nicht rein isolieren; beim Glühen gehen sie alle in Siliziumdioxid über. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $n\text{H}_4\text{SiO}_4 - x\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt u. je nach der Anzahl der in ihren Mol. enthaltenen Si-Atome nennt man sie Di-, Tri-, Tetra-, Pentakieselsäuren usw., u. die entspr. Salze Di-, Tri-, Tetra-, Pentasilikate usw.

Kieselsaure Salze oder Silikate. Die in der Natur vorkommenden Silikate (S. 224) leiten sich meistens von den Polykieselsäuren u. nur in geringer Anzahl von der Ortho- oder Metakieselsäure ab. Künstlich werden Silikate durch Schmelzen der Basen oder Metallkarbonate mit den entspr. Mengen Kieselsäureanhydrid als amorphe, glasartige Massen erhalten, z. B. $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (Kalziumorthosilikat); $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (Natriummetasilikat); $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (Aluminiumpolysilikat).

Diese Silikate sind, mit Ausnahme der Alkalisilikate, unl. in W. u. werden von Säuren unter Abscheidung der entspr. Kieselsäuren zersetzt (S. 224); hingegen werden die Doppelsilikate (abgesehen von den schon in W. löslichen Alkalidoppelsilikaten), zu denen die Glasarten u. die meisten Silikatminerale gehören, meistens von Säuren, außer von Flußsäure, nicht angegriffen.

Solche Silikate müssen zur Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. zersetzbar gemacht werden, was entweder durch Erwärmen mit Flußsäure geschieht, wobei das Si als flüchtiges SiF₄ (S. 171) entweicht, z. B. $\text{CaK}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 16\text{HF} = 3\text{SiF}_4 + \text{CaF}_2 + 2\text{KF} + 8\text{H}_2\text{O}$, oder durch Schmelzen der feingepulverten Substanz mit trockenem Natriumkarbonat, wobei wasserlösliche Alkalisilikate u. Metalloxyde entstehen, z. B. $\text{CaK}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3$.

Die natürlichen Silikate erleiden unter dem Einflusse der Kohlensäure u. des O der Luft, sowie des W. allmähliche chem. Umsetzungen, durch die der Ackerboden entsteht (s. Aluminiumsilikate).

Erkenn. Schmilzt man Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure oder Silikate an einer Platindrahtöse mit Phosphorsalz (S. 240), so lösen sich etwa gebunden vorhandene Metalle

in dem entstandenen Metaphosphat auf, während SiO_2 ausgeschieden wird und als undurchsichtige Masse, Kiesel-skelett genannt, in der sonst klaren Perle umherschwimmt.

II. Metalle und deren Verbindungen.

Allgemeines über Metalle.

Auf Grund der Einteilung der Elemente nach dem periodischen Gesetz bilden die Metalle folgende Gruppen:

1. Kalium, Natrium, Zäsium, Rubidium, Lithium;
2. Kalzium, Barium, Strontium;
3. Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium;
4. Kupfer, Silber, Quecksilber;
5. Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.
Skandium, Yttrium, Lanthan, Zerk, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Erbium, Thulium, Ytterbium.
6. Zinn, Zirkonium, Titan, Thorium, Germanium, Blei.
7. Wismut, Vanadium, Tantal, Niob.
8. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel.
10. Gold u. die Platinmetalle, nämlich Platin, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Vork. Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Blei, sehr selten Eisen, finden sich gebunden u. frei (gediegen, regulinisch), Gold u. die Platinmetalle fast nur frei, da sie geringe Verwandtschaft zum O usw. haben u. sich daher durch atmosphärische Einflüsse wenig ändern; die übrigen Schwermetalle (S. 228) finden sich nur gebunden.

Die Leichtmetalle (S. 228), zu denen die Elemente der Kalium-, Kalzium-, Aluminiumgruppe, das Magnesium, Beryllium u. einige seltene Metalle gehören, finden sich nicht gediegen, sondern als Mineralien u. Gesteine.

Mineralien heißen die homogenen, anorg. Naturprodukte; vorwiegend sind diese Silikate u. bilden zu großen Mengen angehäuft die einfachen Gesteine, bzw. als Gemenge versch. Mineralien die gemengten Gesteine; die Mineralien der Schwermetalle heißen auch Erze.

Darst. 1. Gediegen vorkommende Metalle trennt man von den Gesteinsarten z. B. durch Ausschmelzen (Wismut), durch Schlämmen (Gold) oder durch Dest. (Quecksilber).

2. Erze erfordern meist komplizierte Methoden: