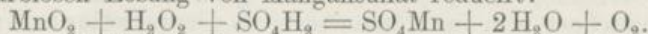


Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird umgekehrt MnO_2 zu einer nahezu farblosen Lösung von Mangansulfat reducirt:



Ebenso wird die angesäuerte purpurrothe Lösung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:

$$2\text{MnO}_4\text{K} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2.$$

Bei Aufsuchung des Wasserstoffsuperoxyds kann man die Jodstärkereaction verwenden, obwohl dieselbe eine sichere Unterscheidung von Ozon und den höheren Oxyden des Stickstoffs nicht gestattet. Noch nicht erklärt ist eine besonders empfindliche und charakteristische Reaction mit Chromsäure, welche in Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd sogleich eine indigoblaue Färbung gibt, die beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht, während die darunter befindliche Flüssigkeit sich entfärbt; indessen zersetzt sich der blaue Körper schon nach kurzer Zeit.

Dadurch, dass das Wasserstoffsuperoxyd blankes Silberblech nicht angreift, unterscheidet es sich deutlich von dem das Silber energisch oxydirenden Ozon (s. d.).

Die quantitative Prüfung einer wässrigen Lösung auf ihren Procentgehalt an Wasserstoffsuperoxyd geschieht auf maassanalytischem Wege, indem man mit Schwefelsäure ansäuert und durch Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt titrirt.

Verwendung findet das Wasserstoffsuperoxyd u. a. als Bleichmittel, Antisepticum, Oxydationsmittel.

3. Stickstoff.

$$\text{N} = 14.04.$$

Der Stickstoff (von der älteren Benennung „Azote“ — das Leben nicht erhaltend — lateinisch auch als Nitrogenium, Salpetererzeuger, bezeichnet) findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft und macht etwa $\frac{4}{5}$ von deren Volum aus. Stickstoff in gebundener Form ist in den salpetersauren Salzen und im Ammoniak NH_3 enthalten, sowie in zahlreichen, dem Thier- oder Pflanzenreich entstammenden Kohlenstoffverbindungen.

Die einfachste Methode zur Gewinnung von Stickstoff besteht darin, dass man der Luft ihren zweiten Hauptbestandtheil, den Sauerstoff,

Fig. 20.



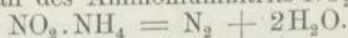
entzieht. Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist hierzu der gelbe Phosphor besonders geeignet. Man legt ein abgetrocknetes Stück desselben in ein auf Wasser (zweckmässig auf einer flachen untergelegten Korkscheibe, deren wagerechte Lage durch Holzstäbchen gesichert wird) schwimmendes Porzellanschälchen, setzt eine grosse tubulirte Glocke über (die jedoch den Boden nicht eng berühren darf), entzündet den Phosphor mittelst eines langen am Ende erwärmten Drahts, den man leicht durch die Tubulatur hindurch einführen kann und verschliesst hierauf die letztere sofort mit einem luftdicht passenden Stopfen. Entsprechend der beim Verbrennen des Phosphors erfolgenden starken

Erwärmung dehnt sich die durch das Wasser in der Glocke abgesperrte Luft vorübergehend aus, steigt aber dann bald über das ursprüngliche Niveau (Fig. 20) und hat, nachdem die weissen Nebel von Phosphor-pentoxyd sich im Wasser gelöst haben, etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volums, den Sauerstoff, eingebläst. Der zurückbleibende Stickstoff ist noch von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd zu befreien und enthält ausserdem das in der Luft vorhandene Argon (s. d.).

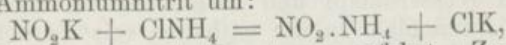
Man kann den Stickstoff der Luft ferner dadurch isoliren, dass man zur Absorption von Kohlendioxyd und Wasserdampf die Luft zunächst durch Kalilauge und Schwefelsäure (oder über Chlorcalcium) leitet und hierauf eine glühende mit Kupferdrehspähen gefüllte Röhre passiren lässt, wobei der Luftsauerstoff unter Bildung von Kupferoxyd ganz zurückgehalten wird. Durch manche Reagentien wird schon bei gewöhnlicher Temperatur der Sauerstoff aus der Luft entfernt: hierzu geeignet sind neben dem gelben Phosphor eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung, in Wasser gelöstes Kaliumsulfid oder feuchtes Eisensulfid und besonders frischgefälltes Eisenoxydulhydrat.

Das Stickstoffgas besteht, wie sich aus seinem Gesamtverhalten ergibt, aus kleinsten Theilchen oder Moleculen, deren jedes 2 Atome enthält, und wird daher N_2 geschrieben; es ist hierin also dem Sauerstoff, Wasserstoff und anderen Elementargasen analog.

Eine sehr bequeme Darstellungsmethode des reinen Stickstoffs beruht auf dem Zerfall des Ammoniumnitrits $NO_2 \cdot NH_4$ in der Wärme:



Anstatt das trockne Salz in einer kleinen Glasretorte zu erhitzen, kann man auch eine concentrirte wässerige Lösung von Kaliumnitrit und Chlorammonium in einer Kochflasche erwärmen. Die beiden Salze setzen sich dabei zu Ammoniumnitrit um:



welches dann die vorstehende Zersetzung erfährt. Zur Neutralisation des im Kaliumnitrit enthaltenen Alkalis und Oxydation sich bildender Stickoxyde fügt man zweckmässig noch Kaliumbichromat zu.

Ammoniumbichromat $Cr_2O_7 \cdot (NH_4)_2$ — ebenso ein Gemenge von Salmiak und $Cr_2O_7 \cdot K_2$ — zerfällt in Wasser, Chromoxyd und Stickstoff.

Stickstoff lässt sich auch leicht durch Einwirkung von Chlorgas auf wässriges Ammoniak erhalten: $8NH_3 + 3Cl_2 = 6ClNH_4 + N_2$. Da bei Einwirkung von Chlor auf Chlorammoniumlösung sich der gefährliche Chlorstickstoff bildet, muss man mit ganz besonderer Vorsicht darauf sehen, dass bis zuletzt Ammoniak im Ueberschuss bleibt.

Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas vom specifischen Gewichte 0.9713; 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.2505 g. Unter dem Drucke von 760 mm (= 1 Atmosphäre) siedet verflüssigter Stickstoff bei -194.4° , unter einem Drucke von 35 Atmosphären bei -146° ; diese letztere Temperatur ist die „kritische Temperatur“ des Stickstoffs, da es bei weniger tiefen Temperaturen durch keinen noch so starken Druck gelingt, dieses Gas zu verflüssigen. Das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs beträgt bei $-194.4^\circ = 0.885$ (Wasser = 1). Wenn flüssiger Stickstoff einem Minderdruck von nur

60 mm ausgesetzt wird, kühlt er sich auf -214° ab und erstarrt hierbei. Unter einem Druck von 4 mm sinkt die Temperatur des Stickstoffs sogar auf -225° . In Wasser löst sich der Stickstoff äusserst wenig, da 1 Volum Wasser bei 0° nur 0.02035 Vol. Stickstoff aufnimmt.

Sein chemisches Gesamtverhalten lässt den elementaren Stickstoff als eines der indifferentesten Elemente erscheinen, welches sich nur mit wenigen anderen direct vereinigt. Der Stickstoff der Luft verbindet sich mit deren Sauerstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen zu N_2O_3 ; durch einen starken Wechselstrom erhält man sogar eine bogenförmige Flamme von brennendem Stickstoff, die jedoch leicht erlischt, da die Entzündungstemperatur des Stickstoffs von der bei seiner Verbrennung erzeugten Hitze nicht hervorgebracht wird. Mit einigen Metallen verbindet sich der Stickstoff gleichfalls direct; beispielsweise wird er von Lithium schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgenommen, indem Li_3N entsteht; von glühendem Magnesium wird er unter Bildung von Magnesiumnitrid Mg_3N_2 absorbirt. Den Verbrennungs- und Athmungsprocess unterhält er nicht: eine angezündete Kerze oder ein Holzspahn erlöschen in ihm sofort und Thiere gehen in Folge der Sauerstoffentziehung unter Erstickungserscheinungen zu Grunde. Auf indirectem Wege kann man den Stickstoff jedoch mit vielen anderen Grundstoffen verbinden, und gelangt dann zu einer sehr grossen Anzahl theoretisch oder praktisch interessanter Substanzen.

Atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft besteht vorzugsweise aus dem Gemisch zweier gasförmiger Elemente, des Sauerstoffs (21 Raumtheile) und des Stickstoffs (78,06 Raumtheile), sowie einer kleinen Menge des 1894 entdeckten Argon (etwa 0,94 Raumtheil); ferner sind ihr stets geringe Mengen Wasserdampf und Kohlendioxyd beigemengt; spurenmässig ist auch Ammoniak in ihr enthalten (als Carbonat, Nitrit oder Nitrat); bisweilen ebenso Wasserstoffsuperoxyd. Gerade alle diese, theilweise der Quantität nach recht untergeordneten Beimengungen der Luft sind neben dem Sauerstoff von hervorragender Bedeutung für das Leben und die Ernährung der organisirten Welt. Dem Stickstoff kommt eine wichtige Rolle als indifferentes Verdünnungsmittel des Sauerstoffs zu, der für sich allein die Verbrennungs- und Athmungsprocesse mit einer alles vernichtenden Energie unterhalten würde. Der in nicht filtrirter Luft stets enthaltene Staub besteht aus äusserst feinen Theilchen Kochsalz, Gyps, organischen Substanzen oder organischen Keimen. Aus localen Ursachen enthält die Luft noch andere, nur örtliche Beimengungen, z. B. SO_2 .

Die „atmosphärische Luft“ galt von Aristoteles bis zum 17. Jahrhundert, ebenso wie Wasser, Feuer und Erde, als ein einfacher Stoff. Mit dem Namen Luft bezeichnete man früher alle Gase; so wurde z. B. der Wasserstoff „brennbare Luft“ genannt, der Sauerstoff „dephlogistisirte Luft“, das Kohlendioxyd „fixe Luft“, der Schwefelwasserstoff „hepatische Luft“, der Stickstoff „phlogistisirte oder mephitische“ Luft; man ging dabei von der Ansicht aus, dass in allen diesen Fällen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Luft durch die Gegenwart von Beimengungen wesentlich verändert seien. Allmählich begann man auch die reine atmosphärische Luft selbst als eine Mischung verschiedener gasförmiger Substanzen zu betrachten. Van Helmont

(1577—1644) nahm wahr, dass in einem durch Wasser abgesperrten Gefässe ein brennendes Licht nach Aufzehrung einer gewissen Luftmenge erlischt. Fast um dieselbe Zeit betrachtete man auch schon das Athmen als einen der Verbrennung ähnlichen und von der Luft abhängigen Vorgang, wie dies namentlich Mayow um 1668 nachwies.

Deutlich zeigte Rutherford 1772, dass die Luft durch den Athmungsprocess nicht nur mit Kohlendioxyd beladen und „verdorben“ werde, sondern dass sie von vorneherein einen Bestandtheil enthält, welcher an und für sich die Athmung nicht ermöglicht. Diesen letzteren gasförmigen Bestandtheil isolirte er, indem er aus der Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, das Kohlendioxyd durch Kalilauge entfernte. Priestley, der bedeutendste Entdecker auf dem Gebiete der Chemie der Gase, wiederholte diesen Versuch sofort, indem er der Luft den die Verbrennung unterhaltenden Theil durch glühende Kohlen entzog; nach Entfernung des gebildeten Kohlendioxydes vermittelst Kalkwasser blieben $\frac{4}{5}$ des ursprünglichen Luftvolumens übrig. Eine zutreffende Schlussfolgerung zog derselbe als eifriger Anhänger der Phlogistontheorie hieraus freilich noch nicht. Dagegen gelang es ihm, nach Anstellung anderer nur theilweise befriedigender Experimente (wie z. B. Erhitzen von Salpeter in einem Flintenlauf, am 1. August 1774 den die Verbrennung unterhaltenden Theil der Luft, den Sauerstoff, durch Erhitzen von rothem Quecksilberoxyd rein zu gewinnen (S. 5 und 10).

In Folge dieser Entdeckungen betrachtete Lavoisier, der das Experiment zu theoretischen Schlussfolgerungen mit grösserer Schärfe zu verwerthen wusste wie seine sämtlichen Zeitgenossen, die Luft im Wesentlichen als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff. Er zeigte 1787, dass der als „phlogistisirte“ oder „mephitische Luft“ benannte Theil der Atmosphäre ein einfacher Körper, ein chemisches Element, ist und nannte denselben Azote oder Stickstoff (von α privativum und $\zeta\omega\tau\iota\sigma\tau\acute{o}\varsigma$, das Leben unterhaltend). Einer von Scheele (der fast zur gleichen Zeit wie Priestley und unabhängig von letzterem den Sauerstoff aufgefunden hatte) bereits 1777 gemachten Behauptung: „Die Luft ist aus Gasen von zweierlei Art zusammengesetzt,“ wurde seitdem nicht mehr widersprochen. Indessen hatte schon Cavendish 1785 beobachtet, dass der Luftstickstoff, wenn man durch sein Gemenge mit viel Sauerstoff in Gegenwart von Kalilauge den Inductionsfunken hindurchschlagen lässt, nicht völlig aufgezehrt wird. Vielmehr bleibt unter solchen Umständen nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs stets ein völlig indifferentes Gas zurück. Diese Beobachtung wurde aber von dem Genannten wie auch von Lavoisier und Anderen nicht weiter verfolgt, und daher in dem indifferenten, dem Stickstoff beigemengten Gase, von dem wir trotz seiner geringen Menge jährlich etwa 7 Cubikmeter einathmen, ein eigenartiger Stoff, das „Argon“, erst 1894 durch Lord Rayleigh und W. Ramsay aufgefunden.

Bereits um 1785 zeigte Bergman, dass auch Kohlendioxyd stets in der Atmosphäre enthalten ist, mit Hilfe der Beobachtung, die den Arbeiten von Black u. Aa. über jenes Gas entnommen wurde, dass die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft in Carbonate übergehen. Bergman glaubte die Ursache des Kohlendioxydgehalts der Luft hauptsächlich in der Athmung zu finden.

Die Geschichte von der Entwicklung dieser Erkenntnisse erscheint deshalb so wichtig, weil sie auf's Engste verknüpft ist mit der Entdeckung der übrigen oben genannten luftförmigen Körper als verschiedenartiger, chemischer Individuen. Indem man die stoffliche Verschiedenheit aller dieser Gase erkannte, gab man ihnen die noch jetzt gebräuchlichen Bezeichnungen, und der Name Luft verblieb von da an der Atmosphäre (von $\alpha\tau\mu\omega\varsigma$, Dunst und $\sigma\varphi\alpha\iota\rho\alpha$, Kugel). —

So wurde das jetzige Zeitalter der Chemie durch die Erkenntniss der Zusammensetzung von Wasser und Luft eingeleitet, und die hierbei als stichhaltig befundenen Methoden und Resultate bilden noch heute die Grundlage für das chemische Lehrgebäude.

Die richtige Anschauung in Betreff der Zusammensetzung der Luft konnte sich erst Bahn brechen, nachdem die irrthümliche Meinung, dass dieselbe als ein Element, welches nach oben strebe, keine Schwere habe, einer richtigeren Auffassung gewichen war. Es war dies geschehen,

als Torricelli, der Schüler Galilei's, 1643 das Quecksilberbarometer fand und erklärte. Man hatte beobachtet, dass Wasser sich durch Saugpumpen in Röhren nicht höher als 32 Fuss heben lasse; Torricelli hielt es für interessant, nachzusehen, ob nicht eine andere schwerere Flüssigkeit eine ähnliche Erscheinung mit geringerer Höhe zeigen werde. Als in der That eine längere, an einem Ende verschlossene Glasröhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt mit dem offenen Ende in ein grösseres Quecksilbergefass eingetaucht wurde, sank die Quecksilbersäule in der Röhre bis auf eine Höhe von 28 Zoll hinab und dort stellte sich das Quecksilber dauernd ein. Da das Quecksilber 13·6 mal schwerer als Wasser ist, wog eine in einer genügend langen oben verschlossenen Röhre möglichst hoch aufsteigende Wassersäule ebenso viel wie eine Quecksilbersäule von genau dem gleichen Querschnitt: $\frac{32}{13\cdot6}$ Fuss sind

28 Zoll. Die Flüssigkeiten steigen in einer oben verschlossenen Röhre also nur so hoch, dass sie einen bestimmten Druck nach unten ausüben. Deshalb bezeichnete Torricelli als Ursache des Aufsteigens direct den Luftdruck, welcher schwere Flüssigkeiten in einer oben verschlossenen, luftleeren Röhre in die Höhe treibt und auf diese Weise gemessen werden könne. Dass das Quecksilber im Barometer (wie das Instrument freilich erst später von Boyle genannt wurde) in Folge der Schwankungen des Luftdruckes seine Höhe in der Röhre fast stündlich ein geringes änderte, wurde auch gleich bemerkt. Die Frage wurde definitiv entschieden, als Pascal 1648 den Zusammenhang der Barometerhöhe mit der Erhebung über die Erdoberfläche nachwies (bei Besteigung des Puy de Dôme fiel die Quecksilbersäule eines auf diesen Berg hinaufgetragenen Barometers während des ganzen Verlaufs der Besteigung) und als Otto von Guericke um 1654 die Luftpumpe erfand und mit seinen „Magdeburger Halbkugeln“ dem Luftdruck Pferdekräfte entgegensetzte.

Als normalen mittleren Barometerstand bei 0° und in der Höhe des Meeres nimmt man gewöhnlich 760 Millimeter an und den Druck einer Quecksilbersäule von dieser Höhe (den normalen oder gewöhnlichen Luftdruck) bezeichnet man als den Druck von 1 Atmosphäre; es entspricht dieses einem Druck von 1033·3 Gramm auf den Quadratcentimeter. Es wiegt 1 Liter trockene Luft unter dem 45. Breitengrade bei mittlerem Barometerstand und bei 0° 1·29306 Gramm. Das Volum von 1 Gramm Luft beträgt somit 773 Cubikecentimeter. Luft ist 14·388mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoffgas. Bei der Verflüssigung der Luft durch sehr tiefe Temperatur und starken Druck condensiren sich ihre beiden Bestandtheile zu einer homogenen, bei etwa — 192° siedenden Flüssigkeit.

Bestandtheile der atmosphärischen Luft.

Von der quantitativen Zusammensetzung der Luft glaubte man anfänglich irrigerweise, sie wechse innerhalb sehr weiter Grenzen (der Sauerstoff sollte sogar von 18 bis zu 25 Volumprocenten schwanken können), und man nannte daher die zu diesen Bestimmungen gebrauchten

Messröhren Eudiometer (von *εὐδία*, heiteres Wetter). Cavendish untersuchte diese Frage von 1781 an und kam schliesslich zu dem Ergebniss, dass die Luft immer die gleichen Mischungsverhältnisse ihrer Bestandtheile aufweist; wie er zeigte, befinden sich in 100 Volumtheilen 20.8 Theile Sauerstoff und 79.2 Theile Stickstoff (der argonhaltig ist).

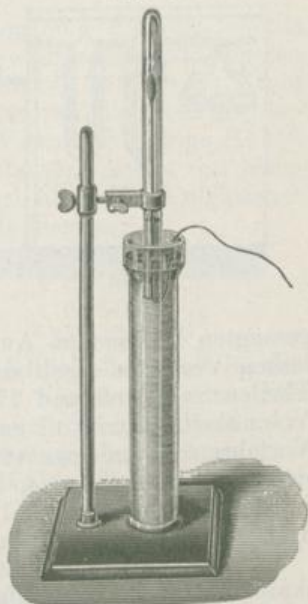
Die eudiometrische Methode, wie sie nicht nur für die Untersuchung der Luft, sondern auch für die Analyse anderer gasförmiger Substanzen von der grössten Wichtigkeit ist, soll im nachfolgenden Abschnitt näher besprochen werden.

Ein von Liebig ausgearbeitetes Verfahren, welches sich in den Fällen empfiehlt, wo man den Sauerstoffgehalt der Luft in geschlossenen Räumen etc. in kurzer Zeit und ohne complicirten Apparat bestimmen will, gründet sich auf ältere Beobachtungen, nach welchen Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure rasch aufgenommen wird. Man füllt ein in $\frac{1}{10}$ cm³ getheiltes, etwa 30 cm³ haltendes Absorptionsrohr in einem Cylinder über Quecksilber zu etwa $\frac{2}{3}$ mit der zu prüfenden Luft und misst das durch Quecksilber abgesperrte Luftvolum. Sind grössere Mengen Kohlendioxyd zugegen, so trocknet man zuerst die Luft durch eine um einen geknäulten Platindraht gegossene Chlorcalciumkugel, gibt hierauf mit Hilfe einer hakenförmig gebogenen Pipette Kalilauge (1 KOH : 2 Wasser) in die Absorptionsröhre und bestimmt die Volumabnahme für das Kohlendioxyd. Hierauf fügt man vermittelst einer ähnlichen Pipette eine etwa 20procentige wässrige Pyrogallussäurelösung zu (die Hälfte vom Volum der Kalilauge), schüttelt zur Beförderung der Sauerstoffabsorption um und misst schliesslich das Volum des zurückgebliebenen Stickstoffs. Die Methode ist sehr bequem, aber nicht ganz frei von kleinen Fehlerquellen.

Wie schon gelegentlich der Gewinnung des Stickstoffs bemerkt wurde, kann man der Luft den Sauerstoffgehalt leicht auch durch Phosphor entziehen. Zu einem Demonstrationsversuch bringt man die Luft über Wasser in ein Absorptiometer, markirt, nachdem man die Röhre bis zu gleichen Niveaus in's Wasser getaucht, durch einen Kautschukring und schiebt eine an einem Draht, durch Umwicklung unter Wasser, befestigte gelbe Phosphorstange in den oberen Theil der Absorptionsröhre: die Volumverminderung beginnt bald, ist bei Sommertemperatur nach 2 bis 3 Stunden vollendet und beträgt, nachdem man die 1 bis 2 cm³ verdrängende Phosphorstange wieder entfernt hat, ziemlich genau $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Luftvolums (Fig. 21).

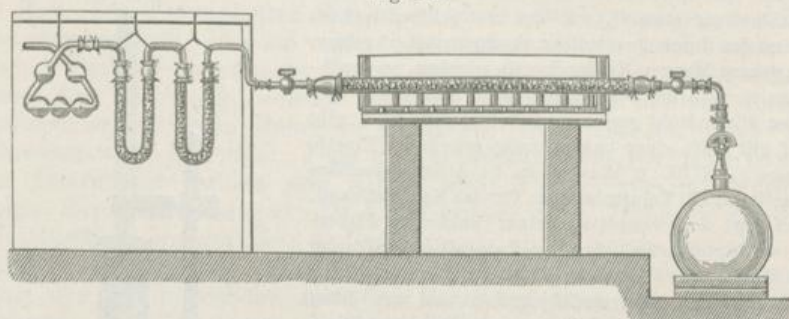
Die Analyse der atmosphärischen Luft lässt sich ferner durch die Gewichtsbestimmung ihrer Bestandtheile ausführen. Sehr genaue Resultate erhielten Dumas und Boussingault 1841, indem sie einen grossen Ballon (Fig. 22) vollständig auspumpten, wogen und ohne dessen Verschlussbahn zu öffnen, mit einer reines Kupfer enthaltenden, gleichfalls gewogenen Röhre verbanden; in letztere konnte die zu untersuchende

Fig. 21.



Luft nur eintreten, nachdem sie Trockenröhren passiert hatte, deren erstere Kalilauge zur Aufnahme des Kohlendioxydgehalts der Luft, deren letztere, gefüllt mit Bimsteinstücken, Schwefelsäure zum Zurückhalten des Wasserdampfes und Ammoniaks, enthielt. Nunmehr wurde das Rohr mit dem metallischen Kupfer zum Glühen erhitzt, der Verschlussahn des evacuirten Ballons sehr allmählich geöffnet, und so bis zur Füllung des letzteren Luft in den Apparat eingesaugt. Die durch die Schwefelsäure und Kalilauge gereinigte Luft gibt unter diesen Umständen ihren ganzen Sauerstoffgehalt an das glühende Kupfer ab, welches sich dabei zu Kupferoxyd oxydirt, so dass in den Ballon nur reiner Stickstoff einströmt. Nach Beendigung des Versuchs und Schliessen des Hahnes wägt man Ballon und Röhre nochmals; die Gewichtszunahme des Ballons ergibt den Stickstoffgehalt, diejenige der Kupferröhre den Sauerstoffgehalt der durch-

Fig. 22.



gesaugten Luftmenge. Aus diesem, auch von anderen Chemikern wiederholten Versuche ergab sich, dass die Luft dem Gewichte nach aus 23 Theilen Sauerstoff und 77 Theilen Stickstoff besteht (woraus sich 20·8 Volumtheile Sauerstoff und 79·2 Volumtheile Stickstoff berechnen); das Verfahren ist indessen etwas weniger genau als das eudiometrische. Aus den Beobachtungen von Rayleigh und Ramsay geht hervor, dass in der Luft etwa 0·93 Proc. und daher im Stickstoff der Luft etwa 1·18 Proc. des äusserst indifferenten Argongases (s. d.) enthalten ist.

Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyd- und des Wasserdampfgehalts der Luft erscheint in einzelnen Fällen von Interesse; sie wird ausgeführt, indem man durch langsames Auslaufenlassen eines mit Wasser gefüllten Aspirators von bekanntem Voluminhalt Luft durch abgewogene Chlorealcium- oder Schwefelsäureröhren, welche den Wasserdampf, und durch abgewogene Röhren mit Kalihydrat, welche das Kohlendioxyd absorbiren, hindurchsaugt; hierauf wird die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bestimmt. — Den Kohlendioxydgehalt kann man auch so feststellen, dass man die Luft in einer verschlossenen Flasche mit einem abgemessenen Quantum Barytwasser von bekanntem Wirkungswerth schüttelt, die überschüssige Barytlösung von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat ($\text{BaO}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$) trennt und den Verbrauch an Baryt, somit auch indirect die Menge der vorhanden gewesenen Kohlensäure, durch eine Titration (volumetrische Messung) des unangegriffenen Barythydrats, mit einer Oxalsäurelösung, ermittelt.

Der Kohlendioxydgehalt der Luft unterliegt verhältnissmässig grösseren Schwankungen, als der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt: die Luft auf dem Festlande enthält in 100 Volumtheilen meistens etwa 0.03 Volumtheile (oder in 100 Gewichtstheilen 0.05 Gewichtstheile) Kohlendioxyd, nach neueren Untersuchungen gleichviel über dem Festlande, wie über dem Meere. Bewohnte Räume, oder solche, in denen Verbrennung organischer Materien stattfindet, können bei Mangel an Lüftung soviel Kohlendioxyd enthalten, dass dieses der Athmung schadet. Obwohl der Procentgehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd ein äusserst geringer ist, wiegt die Gesamtmenge dieses in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gases doch über 3000 Billionen Kilogramm. Es ist das Material, welchem der Pflanzenorganismus mittelst des Assimilationsprocesses unter dem Einflusse des Lichtes seinen Kohlenstoffgehalt entnimmt, und daher sinkt auf dem Festlande während des Tages der Kohlendioxydgehalt um ein Geringes.

Abgesehen von dem in flüssigen Tröpfchen oder Bläschen bereits abgeschiedenen Wasser enthält die Atmosphäre sehr wechselnde Mengen von gasförmigem Wasserdampf. Dabei kann ein bestimmter Raum unter gewöhnlichem Druck für jeden Temperaturgrad höchstens eine bestimmte, von der Spannung oder Tension des Wassers abhängige Menge als Gas aufnehmen. Bei der Abkühlung scheidet sich sofort das überschüssige Wasser als Regen, Schnee oder Hagel aus. Ein Cubikmeter mit Wasserdampf völlig gesättigter Luft enthält hiervon:

bei — 10°	2.284 Gramm	+ 25°	22.843 Gramm
0°	4.871 "	30°	30.095 "
10°	9.363 "	40°	50.700 "
20°	17.157 "	100°	588.730 "

Ein gleichfalls immer vorhandener Bestandtheil der Luft ist das Ammoniak, welches als Carbonat, Nitrat oder Nitrit vorkommt. Die Menge desselben ist so gering, dass sie bei den gewöhnlichen Luftanalysen geradezu vernachlässigt werden kann. Nichts destoweniger hat das Ammoniak der Luft als Quelle des Stickstoffgehalts der Pflanzen eine sehr grosse Bedeutung. Vom Regenwasser werden diese Salze leicht aufgenommen, und sind in demselben dann, wenn auch stets nur in Spuren, nachweisbar.

Die grosse Constanz in der Zusammensetzung der Luft hat vorübergehend eine Discussion darüber veranlasst, ob die Luft nicht doch etwa als eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu betrachten sei, wie das Wasser eine solche von Sauerstoff und Wasserstoff ist. Gegen diese Möglichkeit spricht aber, dass die Luft ihre Bestandtheile nicht, wie alle chemischen Verbindungen, in atomistischen Verhältnissen besitzt; dass beim Vermengen von Sauerstoff und Stickstoff zu Luft nicht die geringste Wärmeentwicklung wahrnehmbar ist, während dieselbe doch sonst bei der Vereinigung von Gasen stets leicht beobachtet werden kann; auch gegen Wasser verhält sie sich in Absorptionsröhren etc. wie ein Gasgemisch, indem die in Wasser aufgelöste Luft aus 34.91 Volumtheilen Sauerstoff und 65.09 Volumtheilen Stickstoff besteht und ebenso lassen sich Sauerstoff und Stickstoff der Luft durch rein mechanische Hilfsmittel (Diffusion) trennen — woraus sich ergibt, dass die

Luft nicht als Ganzes, sondern ihre Gemengtheile, jeder für sich genau nach Maassgabe seiner Löslichkeit und der Sauerstoff daher am reichlichsten, vom Wasser aufgenommen werden. Das constante Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff, welches sich aus den neueren Analysen von Bunsen, Regnault, Dumas, Stas u. Aa. ergeben hat, rührt daher, dass dem übrigens Angesichts des ungeheuren Luftquantums nur geringfügigen Sauerstoffverbrauch beim Athmungsprocess der Thiere und bei Oxydationen eine Sauerstoffentbindung beim Assimilationsprocess der Pflanzen gegenüber steht; zum Ausgleich localer Abweichungen tragen ausserdem die beständigen Luftströmungen bei.

Mit Hilfe der Spectralanalyse (s. d.) wurden neuerdings zwei, gegen die sämtlichen chemischen Elemente auffallend indifferente und anscheinend zur Bildung von Verbindungen nicht befähigte Gase entdeckt, das Argon, welches vorzugsweise in der Atmosphäre der Erde aufzutreten scheint, und das Helium, welches einen Bestandtheil der Photosphäre (Leuchthülle) der Sonne bildet. Während das Argon bei der Diffusion und ähnlichen Prüfungen sich wie ein durchaus einheitlicher Körper verhält, lässt sich das Helium durch Diffusion in zwei Gase von merklich verschiedenen Eigenschaften zerlegen und erscheint auch aus anderen Gründen als ein Gemenge zweier ähnlicher Gase. Abgesehen hiervon spricht für die einatomige, also auch nach den heutigen Anschauungen elementare Natur sowohl des Argons wie des Heliums, dass das Verhältniss ihrer specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volum 1,66 ist; ferner die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und Anderes.

Argon.

Ueber einen neuen, der Quantität nach neben Sauerstoff und Stickstoff freilich sehr zurücktretenden und hinsichtlich seiner chemischen Natur noch nicht ganz aufgeklärten gasförmigen Bestandtheil der Luft erschienen überraschende Mittheilungen seit September 1894 von Lord Rayleigh und W. Ramsay (vgl. bes. Proc. Roy. Soc., Sitzung vom 31. Jan. 1895). Der Erstere dieser Beiden hatte 1892 gefunden, dass der atmosphärische Stickstoff ein um den scheinbar unbedeutenden, aber völlig constanten Betrag von ca. 0.5 Proc. höheres specifisches Gewicht besitzt, als der aus chemischen Verbindungen, z. B. aus Ammoniumnitrit, isolirte Stickstoff, und die weitere Forschung führte zu der merkwürdigen Entdeckung, dass dies von der Beimengung eines bis dahin völlig übersehenen, specifisch schwereren Gases herrührt. Absorbirt man den Sauerstoff der getrockneten Luft durch rothglühendes Kupfer, und sodann den Stickstoff durch rothglühendes Magnesium (wobei sich Magnesiumnitrid bildet) oder durch Lithium, dann hinterbleibt, wie Ramsay darthat, ein völlig indifferentes Gas, das man über Quecksilber auffangen kann. Dasselbe lässt sich, wie Rayleigh zeigte, auch dadurch isoliren, dass man, nach dem Vorgang von Cavendish (S. 47), den Stickstoff durch zugefügten Sauerstoff, in Gegenwart von Alkali, mittelst des Inductionsfunken als Alkalinitrit entfernt. Dieses Gas konnte von seinen Beobachtern, wie auch von Andern, bisher in keine definite chemische Verbindung eingeführt werden, und wurde daher Argon (von ἀργόν, träge) genannt. Es ist demgemäss bisher auch nur durch seine physikalischen Eigenschaften mit einiger Sicherheit charakterisirt. Die kritische Temperatur des Argons liegt bei -121° ; sein kritischer Druck beträgt 50 Atmosphären. Sein Siedepunkt liegt bei -187° , der Schmelzpunkt der eisähnlich krystallinisch erstarrten Substanz bei -189.6° . Die Dichte des flüssigen Argons ist 1.5. Als Gas hat es die Dichte 1.994 ($H_2 = 1$). 100 Volume Wasser lösen bei 12° ca. 4 Volume Argon. Das in Wasser dem Sauerstoff ähnlich sich ziemlich lösende Gas wurde seither auch in zahlreichen Mineralquellen auf-

gefunden; ferner erhielt man es neben Helium in den Gasen, die aus Cleveit, Uraninit, Bröggerit und anderen seltenen Mineralien beim Erhitzen derselben für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure entweichen und bis dahin für Stickstoff gehalten worden waren. An der Athmung, wie an der Organbildung von Pflanzen und Thieren nimmt das Argon, soviel man bis jetzt weiss, keinen Antheil. Das Spectrum des Gases enthält zahlreiche eigenthümliche Linien; bei dem völligen Mangel an Verbindungen ist man für das Studium des Argons wesentlich auf dieses Spectrum angewiesen.

Helium.

Unter den Linien des Sonnenspectrums und der Fixsterne befinden sich einige, welche bis vor Kurzem auf der Erdoberfläche nicht beobachtet werden konnten. Unter diesen fiel namentlich eine gelbe, den Natriumlinien benachbarte Doppellinie auf (während die Wellenlängen für die zwei Natriumlinien $D_1 = 589.51$ und $D_2 = 588.91$ sind, hat die neue gelbe Linie $D_3 = 587.45$), von Lockyer 1868 beobachtet und weil anscheinend der Sonne eigenthümlich, einem hypothetischen Elemente Helium zugeschrieben. Diese Heliumlinie wurde auf der Erdoberfläche selbst zuerst von Palmieri 1882 bei der spectralanalytischen Untersuchung einer Gesteinsprobe aus dem Vesuv beobachtet. Isolirt wurde das höchst merkwürdige Gas selbst, als Ramsay und Cleve 1895 den angeblichen Stickstoff untersuchten, der von Cleveit, Bröggerit, Monazit und anderen mineralisch vorkommenden Salzen des Thoriums, Urans und Yttriums beim Erhitzen derselben für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt werden sollte. Es zeigte sich, dass dieses, in chemischer Hinsicht gleich dem Argon äusserst indifferente Gas wesentlich aus Helium bestand. Auch in den stickstoffreichen Gasen mancher Quellen, sowie in der Atmosphäre wurde das Helium in Spuren neben Argon aufgefunden. Das Helium nähert sich in manchen Eigenschaften dem Wasserstoff mehr, als irgend ein anderer Körper. Es ist nur zweimal schwerer als Wasserstoff (Dichte von Helium aus Cleveit 2.205, aus Bröggerit 2.18, aus Samarskit 2.12, aus Fergusonit 2.14, wenn Sauerstoff = 16 gesetzt wird). Das Moleculargewicht des Heliums wäre somit, wenn dasselbe ein einheitlicher Körper ist, = 4. Von allen Gasen ist das Helium das in Wasser am wenigsten lösliche, indem sich in 100 Vol. Wasser bei 18° nur 0.7 Vol. Helium auflösen. In Uebereinstimmung mit dieser äusserst geringen Löslichkeit hat das Helium auch der Condensation den grössten Widerstand entgegengesetzt, indem es selbst bei einer Abkühlung auf -260° noch keine Zeichen von Verflüssigung aufwies, also nach Condensation des Fluors die einzige noch nicht condensirte Substanz ist; Helium empfiehlt sich daher für die Füllung von Gasthermometern. Das Spectrum des Heliums besitzt u. a. namentlich 4 charakteristische Linien, nämlich eine glänzend rothe, die gelbe D_3 -Linie, eine grünblaue und eine schön violette Linie. In einer Plücker'schen Röhre wird das Helium unter dem Einfluss des elektrischen Stroms langsam von dem an die Röhrenwandung stäubenden Platin absorbirt; da Argon dieses Verhalten in weit geringerem Maasse zeigt, lässt es sich auf diesem Wege vom Helium trennen.

Was die noch schwebende Frage nach der Einheitlichkeit des Heliums anbetrifft, so zeigt das Cleveitgasspectrum zwei Serien von Linien, die als Zwischenglieder zwischen den Spectren des Wasserstoffs

und Lithiums erscheinen. Sonach würde das Cleveïtgas aus zwei Bestandtheilen bestehen, deren einer das Atomgewicht 3, deren schwererer mit der D_3 -Linie das Atomgewicht 5 haben würde und das eigentliche Helium wäre. Ferner liess sich das Helium mittelst Diffusion durch Thon in ein Gas vom spec. Gew. 1,874 und dem Brechungsvermögen 0,135 und ein Gas vom spec. Gew. 2,133 und dem Brechungsvermögen 0,1524 zerlegen, wonach durch Wiederholung dieses Verfahrens eine Spaltung nicht unmöglich erscheint.

Das Lichtbrechungsvermögen des Argons ist kleiner, als das des Stickstoffs, dasjenige des Heliums kleiner als das des Wasserstoffs: dies spricht gegen die Annahme, dass man in den beiden neuen Gasen Polymere des Stickstoffs und Wasserstoffs: Argon = N_3 und Helium = H_4 vor sich habe.

Messen und Analysiren der Gase.

Das Volum der Gase hängt vollständig von den Druck- und Temperaturbedingungen ab, unter welchen sie gemessen werden. Man bestimmt das Normalvolum eines Gases, nachdem man es vorher durch Chlorcalcium, Schwefelsäure, Kalihydrat etc. getrocknet hat, unter dem Normaldrucke von 760 mm und bei einer Normaltemperatur von 0° . Da es gewöhnlich nicht möglich ist, das Normalvolum unter diesen Bedingungen direct abzulesen, reducirt man es auf dieselben mit Hilfe einer einfachen Correctionsberechnung.

Was den Druck anbetrifft, so sind nach dem Gesetze von Boyle und Mariotte die Gasvolumen dem Drucke umgekehrt proportional (durch Verdoppelung des Druckes wird ein Gasvolum auf die Hälfte, durch Verdreifachung des Druckes auf den dritten Theil des ursprünglichen Raumes zusammengepresst); hiernach ist, wenn man das Volum eines Gases bei dem Barometerstand b durch Ablesung als V_1 bestimmt hat, dieses Volum unter dem normalen mittleren Barometerstand von 760 mm gleich $\frac{V_1 b}{760}$. (1)

Die Correction der Temperatur wird berechnet nach dem Gesetze von Gay Lussac, wonach sich alle Gase der Temperatur direct proportional ausdehnen. Experimentell hat man gefunden, dass Gase bei der Erwärmung von 0° auf 273° ihr Volum verdoppeln, vorausgesetzt, dass der auf ihnen lastende Druck derselbe bleibt; bei der Erwärmung um 1° vergrössert sich also das Volum eines Gases um $\frac{1}{273}$ oder genauer um 0,003665 (für Luft; für Wasserstoff und Stickstoff um 0,003668). Ist also ein Gasvolum bei $0^\circ = 1$, dann ist es bei $t^\circ = 1 + 0,003665 \times t$, wo t die Temperatur in Graden; somit berechnet sich aus dem bei t° beobachteten Volum V_1 das Volum V bei 0° nach der Gleichung:

$$V = \frac{V_1}{1 + 0,003665 \times t} \quad (2)$$

Aus der einfachen Combination der beiden Correctionsformeln ergibt sich für die Reduction eines bei beliebiger Temperatur t und beliebigem Barometerstand b abgelesenen Volums V_1 auf den Normaldruck 760 mm und die Normaltemperatur von 0° die Correctionsgleichung:

$$V = \frac{V_1 b}{760(1 + 0.003665 \times t)} \quad (3)$$

Sehr häufig liest man im Eudiometer das Volum feuchter Gase ab; dieses fällt zu gross aus, da die Spannkraft des Wasserdampfes dem Luftdrucke entgegen wirkt und das Gasvolum zu vergrössern strebt; will man nun das Gas nicht direct trocknen, so muss man die Spannkraft des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstand b subtrahiren. Bezeichnet man die Spannkraft des Wasserdampfes, die man aus einer Tabelle (vgl. S. 35) für jede Temperatur leicht ersehen kann, mit w , so erhält die vorstehende Gleichung eine in der Praxis sehr oft benutzte Form:

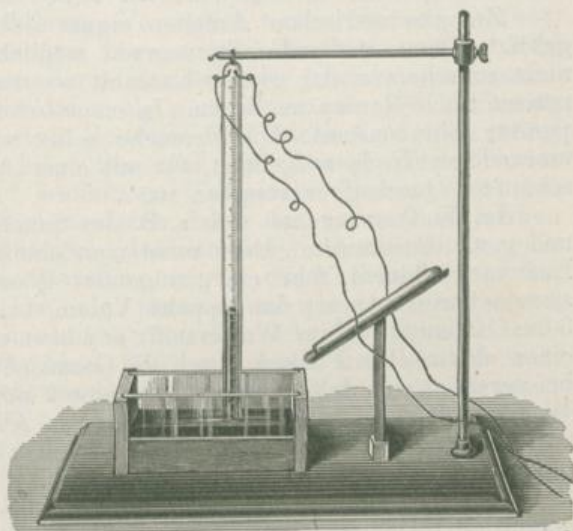
$V = \frac{V_1(b-w)}{760(1 + 0.003665 \times t)}$, wo V das Normalvolum, V_1 das abgelesene Volum, b den Barometerstand, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur bedeutet.

Das eudiometrische Verfahren zur Analyse der Gase ist in besonderen Werken

(zweite Auflagen: Bunsen 1877, Hempel 1890, Cl. Winkler 1892) mit der für die Praxis nothwendigen Ausführlichkeit dargelegt. Man führt die Volumbestimmungen in Absorptionsröhren und Eudiometern aus, die man mit einer feinen aufgezätzten Millimetertheilung versieht, und dann durch wiederholtes Eingiessen eines abgemessenen Quecksilbervolums von bestimmter Temperatur kalibriert. Die etwa 60 Cubikcentimeter

fassenden Absorptionsröhren sind an der Mündung mit einem kleinen Schnabel versehen, so dass man das gemessene Gas unter Quecksilber leicht und ohne Verlust in andere Gefässe überfüllen kann. In die Eudiometer, Röhren von ungefähr 150 Cubikcentimeter Inhalt und 2 mm Glasstärke, schmilzt man mit grosser Sorgfalt zum Durchschlagenlassen des elektrischen Funkens zwei Platindrähte ein, deren Enden 1 bis 2 mm von einander abstehen. Die bei Gasanalysen nöthigen Messungen werden zweckmässig in einer kleinen Quecksilberwanne ausgeführt (Fig. 23), einem mit zwei Wänden von

Fig. 23.



Spiegelglas versehenen Troge aus Birnbaumholz. Bei der Arbeit werden die gut gereinigten Messröhren zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt und in die Wanne getaucht, worauf man die in Sammelröhrchen etc. befindlichen, zu analysirenden Gase überfüllt, nachdem man deren zugeschmolzene Spitze unter dem Quecksilber der Wanne durch Drücken gegen den Boden abgebrochen hat.

Die Ablesung geschieht erst, wenn Alles die Zimmertemperatur angenommen hat, am besten aus einer Entfernung von 2 bis 3 Metern mittelst eines an einem verticalen Stabe beweglichen Fernrohres; man ist dann sicher, das Quecksilberniveau horizontal und ohne Verschiebung gegen die Röhrentheilung abzulesen (Vermeidung der Parallaxe) und das Gasvolum nicht durch die eigene Körperwärme auszudehnen. In der Regel wird das Quecksilberniveau im Eudiometer die Quecksilberfläche der Wanne (gleichfalls an der Eudiometertheilung messbar) mehr oder weniger überragen; diese über das Niveau der Wanne hervorragende Quecksilbersäule b_1 wirkt dem Barometerstand b entgegen, und ist daher bei der Reduction der beobachteten Gasvolum auf die Normalbedingungen von dem während des Versuches constatirten Barometerstand abzuziehen. Es nimmt die obige Gleichung für diesen Fall also die

$$\text{Form an: } V = \frac{V_1 (b - b_1 - w)}{760 (1 + 0.003665 \times t)}$$

Zu gasometrischen Arbeiten eignet sich am besten ein an nicht geheizte Räume stossendes Zimmer mit möglichst dicken Mauern, welche nicht zu sehr von der Sonne bestrahlt werden; das oder die Fenster müssen nach Norden zu liegen. In einem solchen Zimmer ist die Temperatur sehr constant. Die Versuche selbst werden auf einem grossen umrandeten Tische ausgeführt, der mit einer Abflussröhre für etwa verschüttetes Quecksilber versehen ist.

Im Eudiometer lässt sich z. B. der Sauerstoffgehalt der Luft rasch und genau bestimmen. Dazu misst man eine gewisse Luftmenge in das Eudiometer hinein, führt ein genügendes Wasserstoffquantum hinzu (bei sauerstoffarmen Gasen das doppelte Volum, bei reinem Sauerstoff dessen 3 bis 10 faches Volum Wasserstoff) und lässt mit Hilfe der Platindrähte einen elektrischen Funken durch die Gasmischung durchschlagen. Hierbei vereinigt sich der vorhandene Sauerstoff mit seinem doppelten Volum Wasserstoff zu Wasser, das sich bei der Abkühlung verdichtet. Es tritt daher eine Volumverminderung ein, welche man in einer nochmaligen Ablesung feststellt; der dritte Theil dieser Volumverminderung kommt auf Rechnung des verschwundenen Sauerstoffs, der somit bestimmt ist. Hat man die Luft vor der Bestimmung von Kohlensäure und Wasserdampf vollständig befreit (durch Kalihydrat und Chlorcalciumstücke), so erhält man durch Abziehen des gefundenen Sauerstoffgehalts von dem angewandten trockenen Luftvolum auch deren Stickstoffgehalt einschliesslich des Argons.

Wenn man beispielsweise 100 Cubikcentimeter Luft mit 60 cm^3 Wasserstoff verpufft und dabei einen Gasrückstand (Stickstoff mit dem überschüssigen Wasserstoff) von 97.15 cm^3 erhalten hat, so sind von dem Gesamtvolum (160 cm^3) verschwunden: 62.85 cm^3 . Nach den beim

Wasser besprochenen Volumgesetzen ist der dritte Theil hiervon $\frac{62.85}{3}$
 $= 20.95 \text{ cm}^3$ Sauerstoff. Hiernach besteht die Luft aus 20.95 Volumprocenten Sauerstoff und 79.05 Volumprocenten Stickstoff. Auf Grund zahlreicher Bestimmungsreihen glaubt man an der Ansicht festhalten zu müssen, dass der Sauerstoffgehalt der Luft nahezu constant ist, und nur zwischen den geringen Grenzen von 20.90 und 21.00 Volumprocenten schwankt. Unter anormalen Bedingungen (z. B. in grossen Städten, in Bergwerken) kann derselbe jedoch leicht um fast 1 Procent sinken; dagegen ist auch auf hohen Bergen sein Verhältniss zum Stickstoff stets dasselbe, wie in der Ebene.

Kritische Temperatur und Verflüssigung der Gase.

Während durch Faraday's Bemühungen seit 1823 die Verflüssigung vieler gasförmiger Substanzen, wie des Chlors, Chlorwasserstoffs, Kohlendioxyds, Schwefeldioxyds und Ammoniaks keine schwierige Aufgabe mehr war — hatte es bis zum Jahre 1877 nicht gelingen wollen, einige der allerwichtigsten Gase, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Sumpfgas in den flüssigen oder gar festen Zustand überzuführen. Vorzüglich war es Natterer (1844) gewesen, welcher die letzteren Gase einem Druck von über 3000 Atmosphären aussetzte, ohne deren Verflüssigung erreichen zu können. Man bezeichnete diese Gase daher als permanente. Die Erklärung für jene überraschend negativen Resultate fand jedoch Andrews (1871) in der Beobachtung, dass jedes Gas und jeder Dampf oberhalb einer im einzelnen Falle scharf bestimmten Temperatur permanent ist, indem sich bei höheren Temperaturen durch keinen noch so starken Druck eine theilweise Verflüssigung des betreffenden Gases oder Dampfes bewirken lässt. Diese Temperatur wurde die kritische für das betreffende Gas genannt. Die sog. permanenten Gase waren nun bei jenen Condensationsversuchen nicht unter ihre sehr tief liegenden kritischen Temperaturen (-90° bis -240°) abgekühlt und deshalb trotz jener enormen Drucke nicht verflüssigt worden. Man nennt den meist nicht allzu grossen (20—100 Atm.) Druck, den ein Gas bei der kritischen Temperatur auf die Gefässwandungen ausübt, durch welchen es also schon beim geringsten weiteren Sinken der Temperatur condensirt wird, den kritischen Druck dieses Gases.

Unter Beobachtung dieser Umstände gelang es Cailletet und Raoul Pictet im December 1877 fast gleichzeitig den Sauerstoff und dann auch die übrigen „permanenten“ Gase wenigstens vorübergehend („in dynamischem Zustande“) zu condensiren.

Cailletet comprimirt die Gase in einer sehr starkwandigen, oben verschlossenen Glasröhre, die nach unten durch Quecksilber abgesperrt war (Fig. 24). Das letztere kamte durch Vermittelung von Wasser mit einer hydraulischen Presse in die Glasröhre hineingetrieben und das Gas in dieser dergestalt ausserordentlich stark zusammengedrückt werden. Sauerstoff, Stickstoff und die übrigen permanenten Gase wurden so einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt und zugleich durch flüssiges Schwefeldioxyd

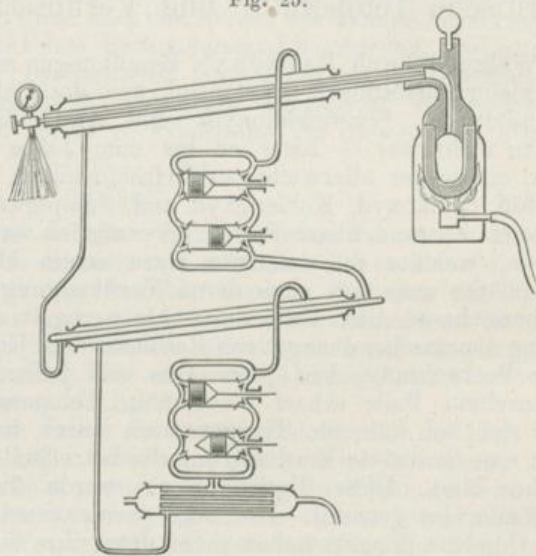
stark (bis auf etwa -30°) abgekühlt. Zur Verflüssigung genügt diese Behandlung aber noch nicht, da die kritische Temperatur z. B. des Sauerstoffs bei -118.8° , diejenige des Stickstoffs bei -146° liegt. Man entfernt deshalb, sobald der vorerwähnte Compressions- und Abkühlungszustand erreicht ist, plötzlich den ganzen Druck durch Oeffnung des Presscylinders, so dass das comprimirte Gas sich rasch ausdehnen kann. Diese Ausdehnung ist, als eine sehr bedeutende Arbeitsleistung, von einem Wärmeverbrauch begleitet, der das Gas noch um etwa 200° weiter abkühlt. Die Verflüssigung erfolgt daher nun in Form einer nur wenige Secunden andauernden Nebelbildung oder einer rasch wieder verschwindenden Tropfenbildung. Die Luft, ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, konnte mit Hilfe dieses Verfahrens verflüssigt werden. Schliesslich gelang sogar die Condensation des Wasserstoffs unter freilich weniger deutlicher Nebelbildung.

Raoul Pictet führte seine Versuche nach denselben Principien, aber in weit grösserem Maassstabe aus (Fig. 25). Zur Erzeugung einer länger dauernden starken Abkühlung umgab er die kupferne Röhre, in der er die Compression der Gase vornahm,

Fig. 24.



Fig. 25.



mit flüssigem Kohlendioxyd (resp. Stickoxydul), das er durch Auspumpen des Dampfes zu sehr rascher Verdunstung brachte, wodurch die Temperatur sehr tief sank. Das entweichende Kohlendioxyd wurde durch zwei nach „Compound-Manier“ verbundene Saug- und Druckpumpen sowohl beständig abgesaugt, wie auch in einem besonderen Condensationsrohr bei etwa -70° wieder verflüssigt und der kupfernen Röhre von Neuem zugeführt, so dass dieselbe beliebig lange einer sehr starken Kälte ausgesetzt blieb. Die vorgenannte Abkühlung auf circa -70° , zur leichteren beständigen Condensation des Kohlendioxydes erforderlich, wurde ihrerseits mit Hilfe eines zweiten, dem ersten vollkommen ähnlichen Saug- und Drucksystems durch beschleunigte Verdunstung von Schwefeldioxyd im gleichfalls verdünnten Raume erzeugt. — Die Entwicklung des zu verflüssigenden Gases geschah in einer sehr starken schmiedeeisernen Retorte; diejenige des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat, die des Wasserstoffs aus Kaliumformiat und Aetznatron u. s. f. Durch seinen eigenen Druck comprimirte sich das Gas auf 300 bis 500 Atmosphären; der Wasserstoff sogar auf 650 Atmosphären. Oeffnete man nun den Ausflusshahn der Röhre, so sah man flüssigen Sauerstoff etc. mit grosser Heftigkeit entweichen.

Mittel zur Aufrechterhaltung der erzeugten sehr tiefen Temperaturen waren damals nicht bekannt, und so konnten die verflüssigten Gase zunächst weder für einige Zeit aufbewahrt werden, noch konnte man ihre Menge durch Wiederholung des Versuchs vergrössern.

Erst 1883 gelang es Wroblewski und Olszewski Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd dauernd („in statischem Zustande“) zu verflüssigen, indem sie durch rasches Verdampfen von condensirtem Aethylen unter dem Druck von nur 25 mm eine Abkühlung der zu condensirenden Gase auf ca. -140° erreichten.

Alle nunmehr zur Verwendung kommenden Apparate beruhten auf der stufenweisen Condensation und Wiederverdampfung von Kohlendioxyd, Aethylen und Sauerstoff. Namentlich Dewar wusste seinen Apparaten seit 1884 eine grössere Leistungsfähigkeit zu geben. Einen solchen Apparat zeigt die Fig. 26. Das eiserne Sauerstoff- oder Gasreservoir A wird mit Gas bis zu einem Druck von nöthigenfalls 120 Atmosphären gefüllt. Durch den Hahn B und das enge Kupferrohr C hindurch wird der Gasdruck im starkwandigen Glasrohr D, welches für die Verflüssigung dient, nach den Angaben des Manometers M regulirt. Das Glasrohr E enthält je nach Bedarf festes Kohlendioxyd, oder flüssiges Aethylen oder Stickoxyd, durch deren Absaugen mittelst einer Luftpumpe sehr starke Abkühlung des Verflüssigungsrohrs D bewirkt werden kann. E ist bei F mit Oeffnungen versehen, so dass die entweichenden kalten Dämpfe auf ihrem Wege nach L (zu einer stark wirkenden Saugpumpe) das Verdampfungsrohr E umgeben und Wärmezuleitung von aussen verhindern. Indem man so etwa -140° erreicht, genügt ein Druck von 20–30 Atmosphären, um flüssigen Sauerstoff im Rohr D zu erhalten. — Durch allmähliche Vervollkommnung seiner Apparate konnte Dewar 1894 flüssigen Sauerstoff sogar in Quantitäten von halben Litern gewinnen. Für die Aufbewahrung oder Manipulirung des flüssigen Sauerstoffs unter gewöhnlichem Druck benutzte er einen doppelwandigen Glaskolben, dessen Mantelraum völlig evacuirt war.

Die kritische Temperatur und die Siedetemperatur des Wasserstoffs zu ermitteln vermochte Olszewski im Jahre 1895, nachdem er bereits früher aus vorübergehenden Nebelbildungen die kritische Temperatur dieses Gases festgestellt hatte.

Von den beiden neuentdeckten Gasen Argon und Helium lässt sich das erstere condensiren, während das letztere der Verflüssigung bisher Widerstand geleistet hat.

Lässt man comprimirt Luft in einen Cylinder unter plötzlicher Ausdehnung einströmen, wodurch ihre Temperatur sich stark erniedrigt, und führt die so gekühlte Luft durch einen Wärme-Austausch-Apparat, in welchem sie eine von der entgegengesetzten Seite in den Wärmeaustauscher eintretende gleichfalls comprimirt Luftmenge stark abkühlt, so wird die Temperatur dieser letzteren bei einer plötzlichen Entspannung noch tiefer erniedrigt werden: man kann daher durch häufigere Wiederholung des Processes eine sich anhäufende Wirkung, also eine sehr weitgehende Erniedrigung der Temperatur erreichen. Dieses schon länger bekannte Princip (W. Siemens 1857, Solvay 1885) fand seine, berechtigtes Aufsehen erregende praktische Ausnutzung in jüngster Zeit durch das Linde'sche Luftverflüssigungsverfahren, das erste, welches eine rationelle Ausnutzung der vorerwähnten Entdeckungen für die chemische und physikalische Technik in Aussicht stellt.

Die zum ersten Male im Mai 1895 in München der Oeffentlichkeit vorgeführte Linde'sche Maschine erzeugt ununterbrochen verflüssigte atmosphärische Luft, von der sie stündlich mehrere Liter zu liefern vermag. Sie besteht nur aus einem Luft-

compressor und zwei Wärmeaustauschern, die in Fig. 27 schematisch dargestellt sind. Die bei L fortwährend eingeführten Luftmengen werden durch die Compressionspumpe C bis auf 175 Atm. verdichtet; dieser comprimierten Luft entzieht man die freigewordene Wärme, wie stets bei Luftcompressoren mit Hilfe des Wasserkühlers W, worauf die comprimierte und abgekühlte Luft in das Röhrensystem R eintritt. Letzteres besteht aus einem inneren Schlangenrohr, das vollständig von einem weiteren äusseren Schlangenrohr umhüllt wird. Die comprimierte Luft durchströmt zunächst das innere Schlangenrohr und tritt an dessen unterem Ende durch ein Drosselventil D, mit dessen Hilfe sie plötzlich auf tieferen Druck entspannt und (in Folge der hierbei geleisteten äusseren und inneren Arbeit) sehr stark abgekühlt wird, in das Sammelgefäss S ein. Diese entspannte und sehr kalte Luft geht sofort aus dem Sammelgefäss durch ein weites Verbindungsrohr in das äussere Schlangenrohr des Gegenstromapparats und kehrt durch dasselbe in einer der ursprünglichen entgegengesetzten Richtung zum Luftcompressor zurück; sie kühlt dabei die fortwährend durch das innere Schlangenrohr nachströmende comprimierte und

Fig. 26.

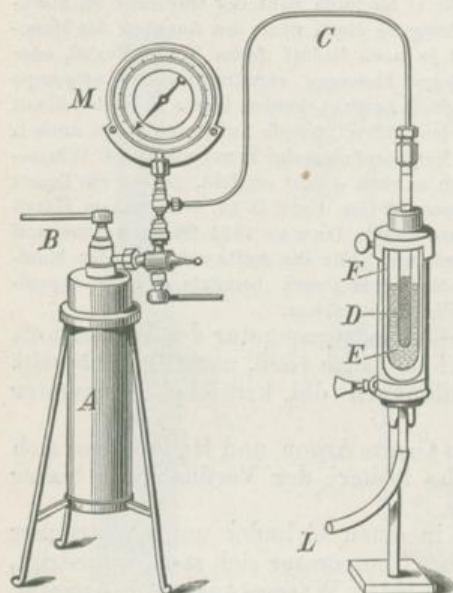
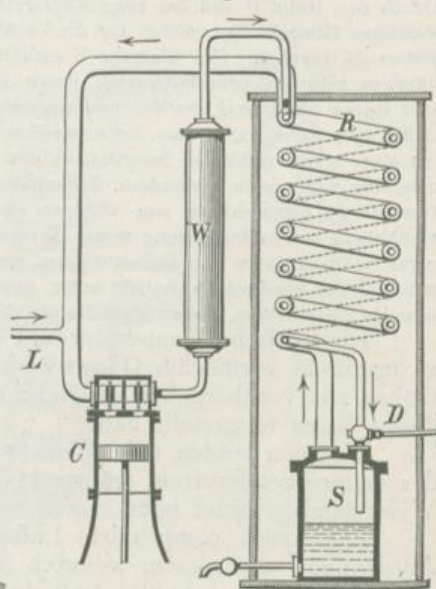


Fig. 27.



wassergekühlte Luft stark ab, so dass diese nunmehr bereits mit entsprechend tieferer Temperatur aus dem Drosselventil austritt. Je mehr derart bei der Fortsetzung dieses Kreislaufs die comprimierte Luft vor ihrer Entspannung abgekühlt worden ist, um so kälter wird sie nach derselben sein und um so stärker abkühlend wiederum auf die fortgesetzt zuströmende comprimierte Luft einwirken können. Das Ergebniss davon ist schliesslich (z. B. nach 1—2 Stunden) eine Temperatursenkung der Luft auf -191° , wo ihre Verflüssigung sich vollzieht, ohne dass Ueberdruck erforderlich wäre. Die verflüssigte Luft füllt sodann das Sammelgefäss S an, dem sie durch einen seitlichen Abflusshahn entnommen werden kann. Mittels Filtriren durch gewöhnliches Filtrirpapier in der üblichen Weise wird die flüssige Luft von suspendirtem Kohlensäureschnee befreit und bildet nunmehr eine wasserhelle, schwach bläuliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von minus 200° C, die aus einem Gefäss ins andere gegossen werden kann. Quecksilber gefriert in ihr fast momentan, Aethyläther, dessen Gefrierpunkt bei -120° liegt und Aethylalkohol erstarren sofort; Kautschuk wird spröde und pulverisirbar. Da der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff, so nimmt die Flüssigkeit allmählich

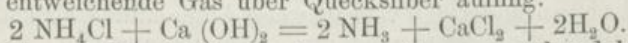
immer mehr die bläuliche Farbe des Sauerstoffs an und ist das Verfahren daher auch in geeignet modificirter Form zur technischen Sauerstoffgewinnung in Vorschlag gebracht worden. In England erhielt W. Hampson im Mai 1895 ein Patent auf eine ähnliche Maschine.

Die kritischen Temperaturen und Drucke einiger Substanzen sind nachstehend zusammengestellt:

	Krit. Temp.	Krit. Druck	Siedepunkt	Gefriertemp.
Wasser	365°	200 Atm.	100°	0°
Schwefeldioxyd	155°	79 Atm.	— 8°	— 76°
Ammoniak	130°	115 Atm.	— 34°	— 77°
Stickoxydul	35°	75 Atm.	— 88°	— 115°
Kohlendioxyd	31°	74 Atm.	— 80°	— 65°
Aethylen	13°	52 Atm.	— 102°	— 169°
Stickoxyd	— 93°	71 Atm.	— 154°	— 167°
Methan	— 82°	55 Atm.	— 164°	— 185°
Sauerstoff	— 119°	50 Atm.	— 182°	—
Argon	— 121°	50.6 Atm.	— 185°	— 189°
Kohlenoxyd	— 140°	35 Atm.	— 190°	— 207°
Atm. Luft	— 140°	39 Atm.	— 191°	—
Stickstoff	— 146°	35 Atm.	— 194°	— 214°
Wasserstoff	— 234°	20 Atm.	— 243°	—

Ammoniak, NH_3 .

Die beständigste und in wässriger Lösung seit langer Zeit beobachtete Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist das Ammoniak NH_3 , welches man bis zu Ende des 18. Jahrhunderts in Wasser gelöst als „Salmiakgeist“ kannte. Da das Ammoniak in Wasser äusserst löslich ist, so kann man es nicht über Wasser als Sperrflüssigkeit sammeln. Priestley isolirte daher das Ammoniak 1774 zum ersten Mal im gasförmigen Zustande, indem er das beim Erhitzen von Salmiak NH_4Cl mit Kalk entweichende Gas über Quecksilber auffing.



Der Name „Salmiak“ — sal ammoniacum — rührt daher, dass in früheren Zeiten das meiste zur Verwendung gelangende Ammoniaksalz in Aegypten auf der Oase des Jupiter Ammon durch trockene Destillation von Kameelmist dargestellt wurde. Die ältere Bezeichnung des Ammoniaks als „alkalische Luft“ oder „Alkali volatile salis ammoniaci“ wurde später in Ammoniacum abgekürzt.

Schon Priestley hatte beobachtet, dass das Ammoniakgas beim Durchschlagen elektrischer Funken sein Volum stark vergrößert, und Berthollet fand 1785, dass hierbei Stickstoff und Wasserstoff entstehen, die mithin die Bestandtheile des Ammoniaks sind. Bei diesem Zerfall findet genau eine Verdoppelung des Volums statt: $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$.

Umgekehrt entsteht das Ammoniak direct aus seinen Elementen. Erhitzt man Eisenpulver mit Kalihydrat, dann entweicht brennbarer Wasserstoff, während Eisen und Salpeter ebenso Stickstoff liefern; wenn man aber Eisen zugleich mit Kalihydrat und Salpeter erwärmt, dann

vereinigen sich die beiden Gase im Augenblicke ihres Entstehens, und es entwickelt sich Ammoniak. In ähnlicher Weise hat man sich die Entstehung des Ammoniaks bei complicirten Zersetzungsprocessen häufiger zu erklären. Auch die dunkle elektrische Entladung bewirkt die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Indessen haben mannigfache Bemühungen, den Stickstoff der Luft in Ammoniak überzuführen, noch kein praktisch brauchbares Resultat ergeben.

Löst man Zink und einige andere Metalle in verdünnter, etwa 5-procentiger Salpetersäure auf, so entweicht kein Wasserstoff, vielmehr wird durch denselben ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Noch leichter erfolgt die Reduction der Salpetersäure durch Zink oder Aluminium in alkalischer Lösung.

Das Ammoniak findet sich in der Luft, als kleiner, aber nie fehlender Bestandtheil, besonders in Verbindung mit Kohlendioxyd; als salpetrigsaures und salpetersaures Salz trifft man es in den natürlichen Wässern; als salzsaures Salz (Salmiak) oder Sulfat wird es in den Spalten thätiger Vulcane und den toscanischen Borsäurefumarolen beobachtet, wie denn Ammoniaksalze in geringen Mengen fast stets im Boden enthalten sind.

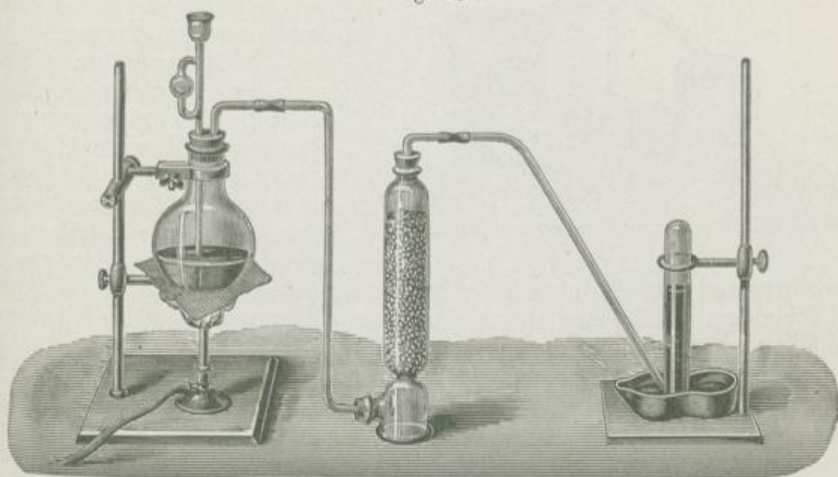
Von praktischer Tragweite sind lediglich die Bildungsweisen des Ammoniaks aus organischen Substanzen. Die Endprodukte des thierischen Stoffwechsels, besonders der Harn, sind reich an Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, welcher bei der Fäulniss unter Wasseraufnahme ein kohlen saures Ammoniak übergeht. Alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen, ausgenommen die Nitrokörper, geben bei der Destillation mit Natronkalk ihren Stickstoff in Form von NH_3 ab.

Die wichtigste Ammoniakquelle ist die Steinkohle, die gegen 2% Stickstoff enthält, von welchem bei der trockenen Destillation 0.2 bis 0.4 des Gewichts in Ammoniak übergehen (noch reichlicher entsteht letzteres, wenn man die Kohle, bei der Wassergasbereitung, mit Wasserdampf destillirt); auch die bituminösen Schiefer und Braunkohle liefern bei der trockenen Destillation Ammoniak. Im Ammoniakwasser der Gasfabriken findet sich vorzugsweise Ammoniumcarbonat; daneben Chlorammonium, Sulfoeyanammonium, Ammoniumsulfat und andere Salze; ferner verschiedene organische Basen wie Pyridin, Pyrrol u. s. w. Man destillirt das Ammoniakwasser, zuerst für sich, wobei das flüchtige Ammoniumcarbonat übergeht, und hierauf mit Kalk, welcher das Ammoniak aus den nicht flüchtigen Salzen in Freiheit setzt: das Destillat fängt man in Schwefelsäure unter Bildung von Ammoniumsulfat auf, oder man neutralisirt mit Salzsäure, dampft die Lösung ein und gewinnt so Salmiak, den man durch Sublimation reinigt.

Zur Gewinnung von Ammoniakgas erwärmt man ein Gemenge von gepulvertem Salmiak (1 Thl.) mit zu Pulver gelöschtem Kalk (2 Thle.) und lässt das Gas (welches von Schwefelsäure und Chlorcalcium absorbirt werden würde), um es zu trocknen, durch eine Röhre streichen, welche mit Stücken von frisch gebranntem Aetzkalk gefüllt ist. Wie bereits angegeben, fängt man es auf durch Verdrängung von Quecksilber (Fig. 28) oder von Luft aus umgekehrten Gefässen.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas vom spec. Gew. 0.586. Ein Liter wiegt bei 0° unter 760 mm = 0.7619 g. Das Gas besitzt einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, einen ätzenden alkalischen Geschmack und bläut rothes Lakmus. Lässt man dasselbe durch eine, mit Hilfe einer Mischung von Eis und krystallisirtem Chlorkalcium auf -40° abgekühlte Röhre gehen, so condensirt es sich zu einer Flüssigkeit, welche wieder bei -33.7° siedet. Kühlt man es durch ein Gemenge von festem Kohlendioxyd und von Aether auf -80° ab, dann erstarrt es zu einer nur schwach riechenden Krystallmasse vom Smp. -77° . Die Spannkraft des flüssigen Ammoniaks ist bei 0° = 4.4 Atmosphären, bei 15.5° = 6.9 Atm., bei 28° = 10 Atm.

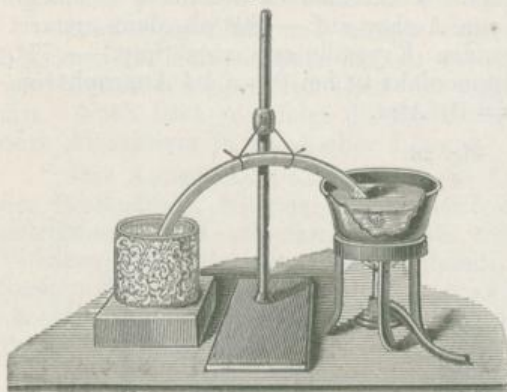
Fig. 28.



Flüssiges Ammoniak lässt sich in kleinen Quantitäten am leichtesten durch Erhitzen von Chlorsilber-Ammoniak $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ im zugeschmolzenen Glasrohre darstellen. Diese Verbindung wird durch die rasch erfolgende Sättigung von gefülltem und getrocknetem Chlorsilber AgCl mit Ammoniakgas unter Eiskühlung dargestellt und in eine starkwandige, einerseits zugeschmolzene, knieförmige Glasröhre in deren kürzeren Schenkel eingefüllt. Man schmilzt hierauf auch das andere Ende der Knieröhre vor der Gebläselampe zu. Das Chlorsilber-Ammoniak zersetzt sich beim Erwärmen verhältnissmässig leicht in seine Componenten, AgCl und NH_3 . Taucht man daher den leeren Schenkel der Knieröhre in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und den gefüllten in ein auf 150° erhitztes Oelbad (Fig. 29), so verflüssigt sich im leeren Schenkel in Folge der Dissociation des Chlorsilber-Ammoniaks alsbald eine ansehnliche Menge Ammoniak. Kühlt man hierauf den das Chlorsilber enthaltenden Schenkel ab, während man das flüssige Ammoniak der gewöhnlichen Temperatur aussetzt oder auch ganz schwach erwärmt, so geräth dieses letztere in's Sieden, indem es anfangs rasch, zuletzt freilich immer langsamer vom Chlorsilber wieder absorbirt wird. Der Versuch lässt sich mit der einmal gefüllten Röhre beliebig oft wiederholen.

In Wasser löst sich das Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung sehr reichlich auf. Die farblose Lösung riecht wie das Gas, schmeckt ätzend, hat eine stark alkalische Reaction und verhält sich in chemischer Beziehung den Lösungen der Aetzkalkalien ähnlich. Die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser lässt sich leicht demonstrieren, indem man (durch

Fig 29.



Verdrängung der Luft) mit Ammoniak gefüllte Stöpselgläser oder Ballons unter Wasser öffnet; sofort stürzt letzteres in die Gefässe wie in einen luftleeren Raum, indem das Ammoniakgas von dem eindringenden Wasser fast momentan verschluckt wird. Füllt man einen Glaszylinder über Quecksilber mit luftfreiem Ammoniak und lässt mittelst einer Hakenpipette zu dem noch durch Quecksilber abgesperrten Gase etwas Wasser treten, so

wird das Gas sehr rasch absorbiert und der Luftdruck treibt das Quecksilber bis an die Kuppe des Cylinders; lässt man durch das Quecksilber ein Stückchen Eis zu dem Gas aufsteigen, so verschwindet dieses letztere gleichfalls alsbald, indem das Eis unter Absorption des Gases schmilzt.

1 Gramm Wasser löst bei 0° und 760 mm Druck, 0.875 g oder 1148 cm³ Ammoniakgas auf; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab: 1 Gramm Wasser von 10° löst noch 0.679 Gramm NH₃, bei 20° = 0.526 Gramm, bei 30° = 0.403 Gramm, bei 50° = 0.229 Gramm NH₃. Mit vermindertem Drucke verringert sich die Löslichkeit gleichfalls; mit steigendem Drucke wächst sie.

Eine Ammoniaklösung ist spezifisch leichter als Wasser; ihr Gehalt an Ammoniak lässt sich durch Feststellung des spezifischen Gewichts sofort ermitteln.

Spec. Gew. bei 15°	Procente NH ₃	Spec. Gew. bei 15°	Procente NH ₃
0.882	35.0	0.925	20.0
0.884	34.1	0.942	15.0
0.886	33.2	0.960	10.0
0.892	31.0	0.979	5.0
0.895	30.0	0.991	2.0
0.910	25.0	0.996	1.0

Die wässrige Lösung des Ammoniaks findet Anwendung bei der Darstellung von Ammoniumsalzen, in der Ammoniaksodafabrication (s. d.), zum Ausziehen von Chlorsilber aus Erzen u. s. f.

Künstliche Kälte lässt sich erzeugen durch Lösen oder Schmelzen fester Körper, mit Hilfe der sogenannten Kältemischungen (Eis und Kochsalz, Eis und krystallisiertes Chlorcalcium u. s. f.); dabei entziehen die schmelzenden oder sich lösenden Substanzen

die für die Verflüssigung erforderliche Wärme sich und ihrer Umgebung. Eine noch grössere Wärmemenge, wie beim Schmelzen von festen Substanzen, wird beim Verdampfen von Flüssigkeiten gebunden. Als Kälteerzeugungsmittel benutzt man daher wasserfreies flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxyd, resp. die sogenannte Pictet'sche Flüssigkeit, welche man in einer „Compressionsmaschine“ durch eine Druckpumpe und Abkühlung mit Wasser sich verflüssigen und hierauf wieder durch Druckverringern verdampfen lässt — wobei dieselben sich und ihre Umgebung sehr stark abkühlen. Oder man arbeitet in „Absorptionsapparaten“, in denen die Flüssigkeit durch ein nebenan befindliches Absorptionsmittel zu raschem Verdampfen gebracht wird, wie Ammoniak durch Wasser in der Carré'schen Eismaschine (Fig. 30). Die Benutzung derartiger Apparate ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung einer kleineren Maschine. Dieselbe besteht aus dem luftdicht verschlossenen, starkwandigen, eisernen Cylinder (A), welcher mit einem minder grossen, gleichfalls vollkommen luftdichten Hohlcyliner (B) vermittelst eines Rohrs in Verbindung steht. Der Cylinder A enthält concentrirte wässrige Ammoniaklösung,

Fig. 30.

Docteur François

Ancien Interne Lauréat des Hôpitaux

MALADIES DES ORGANES DIGESTIFS
DES VOIES RESPIRATOIRES ET DE LA PEAU

29, Rue Le Peletier - (3^e étage)

PARIS (IX^e)

DE MIDI A 3 H.

im ganzen Apparate befindlichen starken Druckes (7—8 Atmosphären) condensa-
 20 ändert man die Stellung des Apparats, indem man umgekehrt den Cylinder A abkühlt, wo-
 rauf das in demselben zurückgebliebene Wasser das in B angesammelte Ammoniak wieder
 25 absorbiert. Letzteres kühlt sich während seiner Verdunstung auf eine sehr tiefe Tem-
 peratur ab, und wenn man in den Hohlcylinder B eine Blechbüchse mit Wasser einsetzt,
 30 wird auch diesem von dem verdampfenden äusserst kalten Ammoniak soviel Wärme ent-
 zogen, dass der Inhalt der Büchse alsbald gefriert — künstliches Eis.

Während die soeben beschriebene Maschine als „Absorptionsmaschine“ zu bezeichnen ist, arbeitet man neuerdings vorzugsweise mit „Compressionsmaschinen“, in denen nach Linde trocknes flüssiges Ammoniak (bisweilen auch nach Pictet schweflige Säure) in einem luftverdünnten Raume rasch verdunstet und die umgebende Salzlösung (die dann Wasser zum Gefrieren bringt) oder Luft sehr stark abkühlt; das verdunstende Ammoniak wird dann vermittelst einer Saugdruckpumpe im anderen Theil der Maschine fortwährend wieder condensirt, um durch einen Regulirhahn wieder in den Verdunstungsraum (gewöhnlich ein Röhrensystem) einzutreten.

Eis wird in grossem Maassstabe zur Abkühlung von bewohnten Räumlichkeiten, Nahrungsmitteln (behufs Verhinderung der Spaltpilzbildung etc.) sowie von Lösungen, die zur Krystallisation bestimmt sind, verwendet.

Das Ammoniak verhält sich, wie angegeben, in wässriger Lösung den Aetzkalken sehr ähnlich und vereinigt sich direct mit Säuren:

Docteur François



Ancien Interne Lauréat des Hôpitaux

MALADIES DES ORGANES DIGESTIFS
DES VOIES RESPIRATOIRES ET DE LA PEAU

29, Rue Le Peletier - (3^e étage)

PARIS (IX^e)

DE MIDI A 3 H.



$$\begin{aligned} \text{N} &= 0,7619 \\ \text{N} &= 1,2505 \end{aligned}$$

Le _____ 192

$$\begin{aligned} & \text{N} \quad \text{N} \\ & 110 \quad 4 \quad 75 \quad 25 \quad 1:85,4 = \\ & 14+3 = \\ & 17:3 = 100:5 \\ & 125/824 = 7 \\ & 125 \quad 7 \\ & 119 \\ & 110 \\ & 17 \mid 200 = 17.6 \\ & 17 \\ & 120 \\ & 119 \\ & 110 \\ & 1:125 = 82,4 : 1 \\ & 500 \\ & 250 \\ & 1000 \\ & 5000 \\ & 82,4 \\ & 125:1 = \\ & 82 \end{aligned}$$

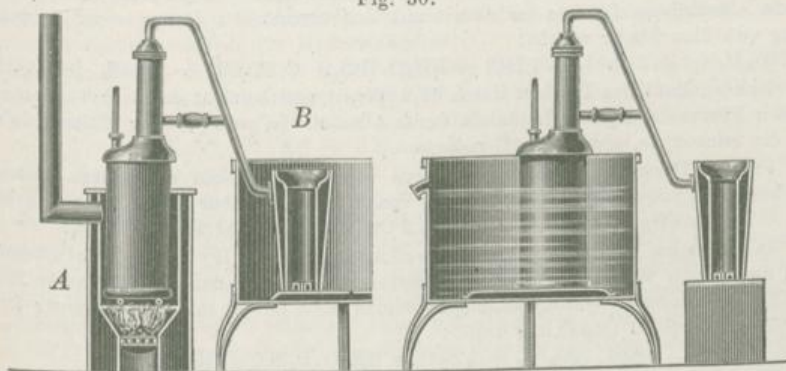
L. A. La Sore de Chatillon.

Via Conservatorio 11, Milano

— X —

die für die Verflüssigung erforderliche Wärme sich und ihrer Umgebung. Eine noch grössere Wärmemenge, wie beim Schmelzen von festen Substanzen, wird beim Verdampfen von Flüssigkeiten gebunden. Als Kälteerzeugungsmittel benutzt man daher wasserfreies flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxyd, resp. die sogenannte Pictet'sche Flüssigkeit, welche man in einer „Compressionsmaschine“ durch eine Druckpumpe und Abkühlung mit Wasser sich verflüssigen und hierauf wieder durch Druckverringerung verdampfen lässt — wobei dieselben sich und ihre Umgebung sehr stark abkühlen. Oder man arbeitet in „Absorptionsapparaten“, in denen die Flüssigkeit durch ein nebenan befindliches Absorptionsmittel zu raschem Verdampfen gebracht wird, wie Ammoniak durch Wasser in der Carré'schen Eismaschine (Fig. 30). Die Benutzung derartiger Apparate ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung einer kleineren Maschine. Dieselbe besteht aus dem luftdicht verschlossenen, starkwandigen, eisernen Cylinder (A), welcher mit einem minder grossen, gleichfalls vollkommen luftdichten Hohlcyylinder (B) mittelst eines Rohrs in Verbindung steht. Der Cylinder A enthält concentrirte wässrige Ammoniaklösung,

Fig. 30.



die man während der ersten Hälfte des Processes auf etwa 130° erwärmt, wobei man gleichzeitig den kleineren Hohlcyylinder B durch Einstellen in kaltes Wasser abkühlt, so dass das aus dem Wasser ausgetriebene Ammoniak sich in diesem, unter Mitwirkung des im ganzen Apparate befindlichen starken Druckes (7–8 Atmosphären) condensirt. Hierauf ändert man die Stellung des Apparats, indem man umgekehrt den Cylinder A abkühlt, worauf das in demselben zurückgebliebene Wasser das in B angesammelte Ammoniak wieder absorbiert. Letzteres kühlt sich während seiner Verdunstung auf eine sehr tiefe Temperatur ab, und wenn man in den Hohlcyylinder B eine Blechbüchse mit Wasser einsenkt, wird auch diesem von dem verdampfenden äusserst kalten Ammoniak soviel Wärme entzogen, dass der Inhalt der Büchse alsbald gefriert — künstliches Eis.

Während die soeben beschriebene Maschine als „Absorptionsmaschine“ zu bezeichnen ist, arbeitet man neuerdings vorzugsweise mit „Compressionsmaschinen“, in denen nach Linde trocknes flüssiges Ammoniak (bisweilen auch nach Pictet schwefelige Säure) in einem luftverdünnten Raume rasch verdunstet und die umgebende Salzlösung (die dann Wasser zum Gefrieren bringt) oder Luft sehr stark abkühlt; das verdunstende Ammoniak wird dann mittelst einer Saugdruckpumpe im anderen Theil der Maschine fortwährend wieder condensirt, um durch einen Regulirhahn wieder in den Verdunstungsraum (gewöhnlich ein Röhrensystem) einzutreten.

Eis wird in grossem Maassstabe zur Abkühlung von bewohnten Räumlichkeiten, Nahrungsmitteln (behufs Verhinderung der Spaltpilzbildung etc.) sowie von Lösungen, die zur Krystallisation bestimmt sind, verwendet.

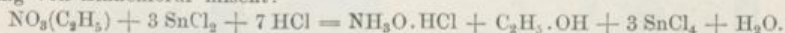
Das Ammoniak verhält sich, wie angegeben, in wässriger Lösung den Aetzkalkalien sehr ähnlich und vereinigt sich direct mit Säuren;

so entstehen die Ammoniumsalze, welche mit denjenigen der Alkalien, besonders des Kaliums, die grösste Aehnlichkeit haben. Es spielt in diesen Salzen, wie dem Chlorammonium NH_4Cl , dem Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die für sich im freien Zustande nicht existenzfähige Ammoniumgruppe (NH_4) die Rolle des Kaliumatoms im Chlorkalium KCl oder im Kaliumsulfat K_2SO_4 . Die praktisch wichtigen Ammoniumsalze findet man daher weiter unten, neben den Kaliumsalzen, näher besprochen.

Hydroxylamin, NH_2O .

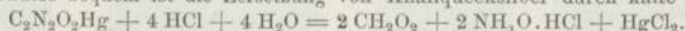
Hydroxylamin — wahrscheinlich Oxyammoniak NH_2OH , woher sein Name — wurde 1865 von Lossen bei der Reduction des Salpetersäureäthylesters durch Zinn und Salzsäure entdeckt. Man kannte es längere Zeit nur in seiner unbeständigen wässrigen Lösung, und erst 1891 wurde es von Lobry de Bruyn in krystallisirter Form erhalten.

Aus Salpetersäureäthylester gewinnt man salzsaures Hydroxylamin, indem man die alkoholische Lösung des Esters mit der berechneten Menge einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür mischt:

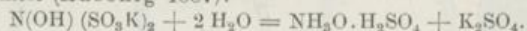


Man entzinnt das Product durch H_2S , filtrirt und entzieht dem zur Trockene gebrachten Filtrat das Hydroxylaminsalz durch Alkohol. In ganz gleicher Weise kann man auch die Stickoxyde, sowie NO_2H , reduciren.

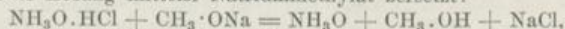
Für die Darstellung grösserer Mengen von salmiakfreiem salzsaurem Hydroxylamin besonders bequem ist die Zersetzung von Knallquecksilber durch kalte Salzsäure:



In grösserem Maassstabe lässt sich schwefelsaures Hydroxylamin bereiten, indem man durch Wechselwirkung von Natriumnitrit und Natriumbisulfat (unter Zusatz von KCl) gewonnenes hydroxylaminindisulfosaures Kali (s. d.) mit Wasser unter Druck auf $100-120^\circ$ erhitzt (Raschig 1887):



Krystallisirtes Hydroxylamin erhält man, wenn man das Chlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mittelst Natriummethylat zersetzt:



von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, den Methylalkohol unter 100 mm Druck aus dem Wasserbad verjagt und sodann das Hydroxylamin selbst unter noch geringerem Druck überdestillirt. In der gut gekühlten Vorlage erstarrt dasselbe zu harten, geruchlosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Nadeln, schmilzt bei 33° , siedet unter 22 mm bei 58° ; spec. Gew. 1.35. Unterhalb 15° ist es ziemlich beständig, zersetzt sich jedoch bei höherer Temperatur langsam, oberhalb 100° unter heftiger Explosion. In wässriger Lösung wirkt es stark reducirend, und ist daher auch in Spuren leicht durch die Ausfällung von rothem Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydsalzen kenntlich. Indem es die rothen Blutkörperchen reducirt, wirkt es giftig. Es greift Glas an. Manche Salze, z. B. KJ , löst es in reichlicher Menge auf. Sauerstoff oxydirt freies Hydroxylamin zu salpetriger Säure; an der Luft entzündet brennt es mit gelber Flamme.

Salzsaures Hydroxylamin, $\text{NH}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in grossen monoclinalen Krystallen. Bei 151° schmilzt es unter Zersetzung in Salmiak, Stickstoff, Chlorwasserstoff und Wasser; eine ähnliche Zersetzung erleidet unreines (besonders eisenchloridhaltiges, eventuell mit Soda zu reinigendes) Salz beim längeren Aufbewahren, während das reine Präparat ganz unverändert bleibt. Als Reagens findet das Salz in der organischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

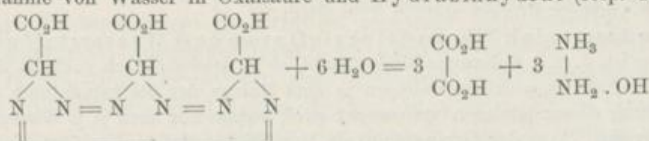
Schwefelsaures Hydroxylamin, $(\text{NH}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$, bildet grosse farblose Prismen, die sich in Wasser leicht, dagegen in Alkohol nicht auflösen.

Mit Salzen erhält man krystallisirende Verbindungen, wie $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{O}$; $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{O}$ (aus Zinkoxyd und salzsaurem Hydroxylamin).

Hydrazinhydrat N_2H_6O und Hydrazin N_2H_4 .

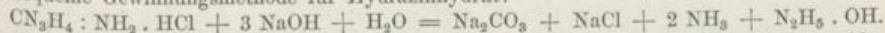
Bis in die neuere Zeit war das Hydrazin nur in Gestalt seiner zahlreichen organischen Derivate, wie z. B. des Hydrazobenzols $(C_6H_5)NH \cdot NH(C_6H_5)$ bekannt.

Triazoessigsäure, eine complicirte organische Verbindung, zerfällt nach den Beobachtungen von Curtius und Jay (1889) beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Hydrazinhydrat (resp. dessen Salze):

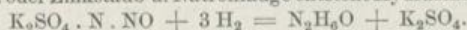


Zur Darstellung des Hydrazins erwärmt man 24.5 Theile Triazoessigsäure mit 200 Theilen Wasser und 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, bis sich alles gelöst und möglichst entfärbt hat. Nach Erkalten scheidet sich Diammoniumsulfat $N_2H_6SO_4$ aus.

Aus Guanidin $C(NH)(NH_2)_2$ entsteht durch Nitriren und nachfolgende Reduction Amidoguanidin resp. dessen Chlorhydrat, das mit Alkalien oder Säuren gekocht wird — bequeme Gewinnungsmethode für Hydrazinhydrat:



Auch durch Reduction einer anorganischen Verbindung, des Stickoxydkaliumsulfits mit Natriumamalgam oder Zinkstaub u. Natronlauge entsteht Hydrazinhydrat (Ber. 27. 3499):



Das Hydrazinhydrat $N_2H_5 \cdot OH$ wird durch Destilliren seiner Salze mit wässrigem Kalihydrat erhalten und bildet eine an der Luft rauchende, eigenartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 119° siedet. Oberhalb 50° greift es das Glas an, weshalb man es durch Destillation unter stark vermindertem Druck reinigen muss. $D_{21} = 1.0305$. Unterhalb -40° erstarrt es zu einer blättrigen Krystallmasse. Aus der Luft zieht Hydrazinhydrat Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an. Die reine Substanz lässt sich aufbewahren, während die wässrige Lösung unbeständig ist. Die unter gewöhnlichem Druck bei 171° ausgeführte Dampfdichtebestimmung lässt auf Zerfall bei dieser Temperatur in Wasser und „Hydrazin“ $H_2N \cdot NH_2$ schliessen; letzteres konnte indessen in wasserfreiem Zustande erst 1895 von Löbry de Bruyn rein dargestellt werden. Wenn man die unter sehr starker Selbsterwärmung hergestellte Mischung von Hydrazinhydrat mit viel wasserentziehenden Aetzbaryt unter vermindertem Druck destillirt, geht wasserfreies Hydrazin oder Diamid N_2H_4 über. Dasselbe erstarrt bei der Abkühlung, schmilzt wieder bei $+2^\circ$ und siedet bei 113.5° . Hydrazin bleibt selbst bei 300° unverändert. An der Luft ist es sehr veränderlich.

Wie man in sämtlichen Ammoniaksalzen das einwerthige Radical (NH_4) des bisher nicht existirenden Ammoniakoxyhydrats $NH_4 \cdot OH$ annimmt, so tritt auch das Hydrazinhydrat $N_2H_5 \cdot OH$ in der Regel als einsäurige Base auf, und in seinen Salzen findet man demnach das einwerthige Radical (N_2H_5) . Hydrazinhydrat gibt demgemäss ein neutrales Nitrat von der Formel $NO_3 \cdot N_2H_5$. Die zweibasische Schwefelsäure SO_4H_2 , mit ihren zwei durch Metallatome oder positive Radicale vertretbaren Wasserstoffatomen, liefert dagegen mit Hydrazinhydrat ein saures Sulfat, das Diammoniumsulfat $(N_2H_5)HSO_4$ [welches man Anfangs als das neutrale Sulfat $(N_2H_6)SO_4$ einer zweiwerthigen Gruppe $H_2N \cdot NH_2$ betrachtete und auf Grund seiner Schwerlöslichkeit den Sulfaten der Erdalkalimetalle glaubte anreihen zu sollen], und ein neutrales Sulfat, das Diammoniumsemisulfat $(N_2H_5)_2SO_4$. Eine gewisse Berechtigung findet jedoch die anfängliche Auffassung des übrigens (wie Kaliumbisulfat) stark sauren Diammoniumsulfats $N_2H_6SO_4$ als Salz mit zweiwerthigem N_2H_6 in der Thatsache, dass neben dem Monochlorhydrat $N_2H_5 \cdot Cl$, welches dem Chlorammonium NH_4Cl entspricht, noch ein von der nicht isolirten Base $HO \cdot H_3N \cdot NH_2 \cdot OH$ sich ableitendes Dichlorid $N_2H_6Cl_2$ existirt, das freilich schon bei 100° in das beständige Monochlorid übergeht.

Saures Diammoniumsulfat, $(N_2H_5)HSO_4$, fällt aus den Hydrazinlösungen durch Schwefelsäure. In 33 Th. Wasser von 20° lösliche glasglänzende Tafeln. Smp. 254° .

Neutrales Diammoniumsulfat, $(N_2H_5)_2SO_4$, beim Verdunsten der neutralisirten Hydrazinlösung im Vacuum. Grosse zerfliessliche Tafeln, Smp. 85° .

Saures Diammoniumchlorid, $N_2H_5Cl \cdot HCl$, aus dem sauren Sulfat durch Umsetzung mit Baryumchlorid. In Wasser leicht lösliche Reguläroctaëder.

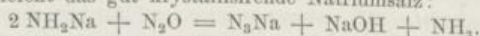
Neutrales Diammoniumchlorid, N_2H_5Cl . Aus dem vorigen durch Erhitzen, rasch bei 170° . Leicht lösliche Nadeln vom Smp. 89° .

Wie im Ammoniak NH_3 das Stickstoffatom dem Wasserstoff gegenüber dreiwertig ist, d. h. 3 H-Atome binden kann, so ist dasselbe auch noch im Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ der Fall, in welchem indessen je eine Valenz der Stickstoffatome zur gegenseitigen Bindung dieser letzteren verbraucht wird, sodass nur noch je 2 Wasserstoffatome gebunden werden. Aus der Dreiwertigkeit der Stickstoffatome erklärt sich auch die Existenz eines weiteren Stickstoffhydrids, des Azoimids, N_3H oder



Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, N_3H .

Bei Behandlung verschiedener complicirter organischer Stickstoffverbindungen aus der Classe der von Gries entdeckten Diazoimidokörper, wie z. B. von Benzoylazoimid $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$ oder von Azimidoessigsäure $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Alkalien oder Säuren wird der Stickstoff in Form von Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure N_3H abgespalten — Curtius 1890. Eine wässrige Lösung der Säure lässt sich bequem durch Einleiten der rothen Gase aus Salpetersäure und Arsenioxyd in eine eiskalte verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat herstellen. Durch Ueberleiten von Stickoxydul über Natriumamid gewinnt man leicht das gut krystallisirende Natriumsalz:



Die starke Stickstoffwasserstoffsäure bildet ein Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren (s. d.), von denen sie sich nur durch ihre explosiven Eigenschaften unterscheidet. Die wässrige Lösung gibt beim wiederholten Fractioniren ein unterhalb 45° siedendes Destillat, und aus diesem erhält man durch Trocknen mit Chlorcalcium die reine Substanz. Letztere ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $+ 37^\circ$, von unerträglichem Geruch und äusserst explosiv; mit Wasser mischbar.

Ammoniakgas erzeugt mit der Säure dicke Nebel von Stickstoffammonium, $N_3 \cdot NH_4$, oder N_4H_4 , das grosse, glänzende sublimirbare Prismen bildet. Stickstoffdiammonium, $N_3 \cdot N_2H_5$, oder N_4H_5 , aus seinen Componenten beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Exsiccator in zollgrossen Prismen gewinnbar; schmilzt gegen 50° und ist sehr flüchtig. Diese Salze enthalten gleichfalls nur Stickstoff und Wasserstoff.

Stickstoffwasserstoff löst zahlreiche Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf. Die Stickstoffmetalle sind den Chlormetallen in sehr vielen Beziehungen vergleichbar. In verdünnter salpetersaurer Lösung fallen Stickstoffsilber, N_3Ag (vom Chlorsilber sich im Aeusseren nur durch seine Lichtbeständigkeit unterscheidend, aber beim Erhitzen oder durch Schlag ausserordentlich heftig explodirend) und Stickstoffcalomel, $(N_3)_2Hg_2$, quantitativ aus. Stickstoffbaryum, $(N_3)_2Ba$, krystallisirt wasserfrei.

Oxyde und Oxyssäuren des Stickstoffs.

Die folgenden Verbindungen sind bekannt:

Stickoxydul	N_2O	Untersalpetrige Säure	$(NOH)_2$
Stickoxyd	NO		
Salpetrigsäureanhydrid	N_2O_3	Salpetrige Säure	$NO \cdot OH$
Stickstoffperoxyd	NO_2 od. N_2O_4		
Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	Salpetersäure	$NO_2 \cdot OH$

Der elektrische Funke erzeugt in trockener Luft Stickstoffperoxyd, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber Salpetersäure, die sich mit dem Ammoniak der Luft sofort zu salpetersaurem Ammoniak verbindet. Natürliche Vorkommnisse der Salpetersäure sind deren Natron-, Kali- und Kalksalz — die Salpeterarten. Diese Salze und die aus ihnen mittelst Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure bilden das Ausgangsmaterial (Jahresverbrauch an Chilisalpeter ca. 1 Mill. Tonnen) für die Oxyde und Oxyssäuren des Stickstoffs. Der stufenweise Abbau der sauerstoffreichsten und beständigsten Oxyssäuren dieser Gruppe ergibt sich aus einer Zusammenstellung der betreffenden Zersetzungen.

NO_3Na Chilisalpeter (Ausgangsmaterial)

$\text{NO}_3\text{Na} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{NaH} + \text{NO}_3\text{H}$ (Salpetersäure)

$2 \text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (mit wasserentziehenden Agentien)

$2 \text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (in der Gluthitze)

$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{PbO}$ (ebenso)

$\text{NO}_3\text{Na} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{O}$ (Natriumnitrit, durch Schmelzen des Salpeters)

$2 \text{NO}_3\text{H} + \text{arsenige Säure} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{Arsensäure}$ (N_2O_3 dissociirt leicht)

$2 \text{NO}_3\text{H} + 3 \text{Cu} = 2 \text{NO} + 3 \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (Stickoxyddarstellung)

$\text{NO}_3(\text{NH}_4) = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Stickoxydul, aus Ammoniumnitrat)

$\text{NO}_2(\text{NH}_4) = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Stickstoff, aus Ammoniumnitrit).

Die Maximalwerthigkeit des Stickstoffs dem Sauerstoff gegenüber ist 5, entsprechend der Stellung des ersteren Elements im periodischen System, und das sauerstoffreichste Oxyd: das „Stickstoffpentoxyd“ daher N_2O_5 ; von diesem bis zum Stickoxydul N_2O abwärts hat man eine Reihe, deren Regelmässigkeit nur durch den Umstand unterbrochen wird, dass man das Stickoxyd NO bisher in seiner verdoppelten Form N_2O_2 nicht kennt. Die Untersuchung dieser Reihe veranlasste Dalton zur Auffindung des „Gesetzes der multiplen Proportionen“ (s. u.).

Salpetersäure, NO_3H .

Diese sehr wichtige Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für die sämtlichen übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs bildet, wurde bis zum 16. Jahrhundert nach einer durch Geber überlieferten Methode aus ihren in der Natur vorkommenden Salzen dargestellt. Man erhitzte Kupfervitriol oder Alaun mit Salpeter, wobei die ersteren Substanzen Schwefelsäure abgaben, welche die Salpetersäure aus dem Salpeter in Freiheit setzte. Glauber stellte um 1650 zuerst die Salpetersäure durch Zersetzen des Salpeters mittelst Vitriolöl dar. Die qualitative Zusammensetzung der Substanz wurde namentlich von Lavoisier studirt, welcher dieselbe 1776 mit Hilfe von Quecksilber in Sauerstoff und Salpetergas (Stickoxyd) zerlegte, ohne jedoch die Natur des Salpetergases ermitteln zu können. Cavendish zeigte aber bereits 1784, dass Salpetersäure durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf Luft, also aus Stickstoff und Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasser, entsteht; hierbei scheint der Oxydation des Stickstoffs zu NO_2 die Bildung von Ozon voranzugehen. Das Stickstoffdioxyd geht dann mit Wasser sofort in Salpetersäure über, und diese Umwandlung ist bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft eine vollständige (s. u.). Blaue

Lakmustinctur wird daher beim Durchschlagen des Funkens durch Luft bald geröthet, während auf Zusatz von Kalilauge in dem Gefäss sich Salpeter, NO_3K , bildet. Die Ammoniumsalze der Salpeter- und salpetrigen Säure entstehen gelegentlich der Verbrennung oder Oxydation mancher Substanzen, wie Wasserstoff, Kohle, Alkohol, Phosphor u. s. w. Ammoniak NH_3 lässt sich direct durch Sauerstoff oder Ozon, sowie auch durch zahlreiche Oxydationsmittel in Salpetersäure überführen. In der Ackererde wird die Umwandlung von Ammoniumsalzen und von Nitriten in Nitrate durch Mikroorganismen bewerkstelligt.

Salpetersaure Salze oder Nitrate (von *acidum nitricum*) bilden sich in grossen Mengen aus verwesenden stickstoffhaltigen thierischen oder pflanzlichen Stoffen bei Gegenwart starker Basen; aus solchen stickstoffhaltigen Resten entstehen unter Einwirkung von Spaltpilzen zunächst Ammoniak und Ammoniumnitrit und durch deren Oxydation schliesslich Natron-, Kali- und Kalksalpeter, die sich in regen-

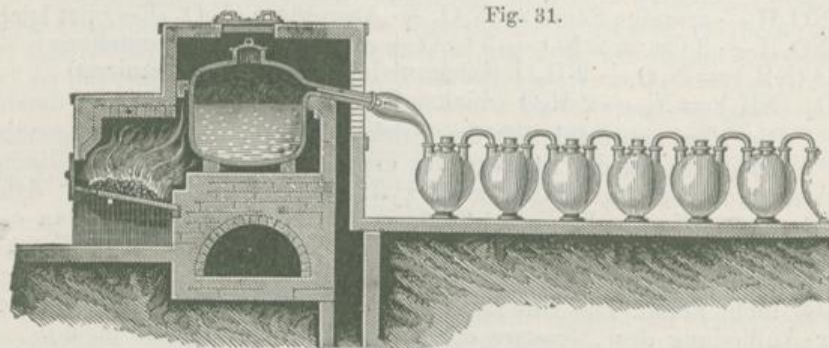
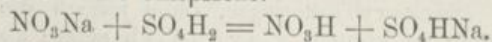


Fig. 31.

losen Landstrichen in ausgedehnten Lagern ansammeln. Von derartigen Herkommnissen wird das salpetersaure Natron (Natriumnitrat) als Chili- oder Perusalpeter bezeichnet. Salpeter trifft man indessen überall, wo die vorerwähnten Processe sich vollziehen, wie an den Mauern und im Boden von Stallungen u. s. w. In künstlich hergestellten Salpeterplantagen (Ungarn, Schweden) erzeugt man gleichfalls nicht unbeträchtliche Mengen dieser Salze.

Die Salpetersäure gewinnt man im Grossen durch Zersetzung des billigen Natronsalpeters mittelst Schwefelsäure. Um hohe Temperaturen, bei welchen die entstehende Salpetersäure Zersetzung erleiden würde, zu vermeiden, nimmt man soviel Schwefelsäure, als der Bildung von saurem Natriumsulfat entspricht:

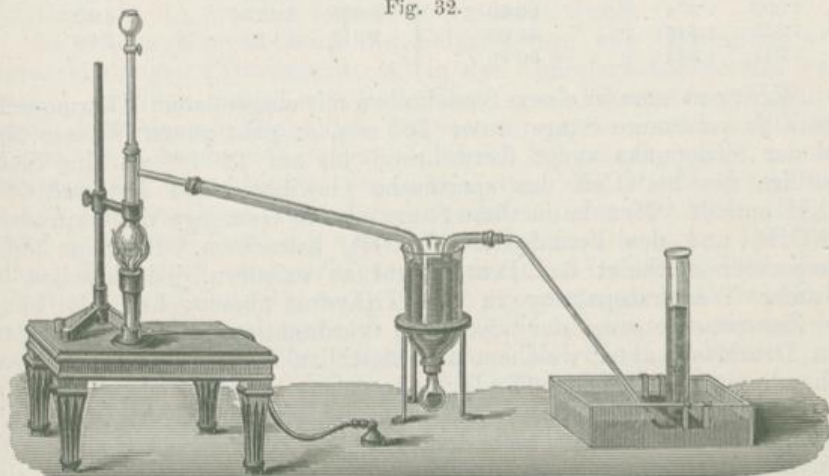


Die leicht flüchtigen Dämpfe der Salpetersäure condensirt man vollständig in einem System von Steinzeugkrügen, deren letzte zur vollständigen Verdichtung der Dämpfe Wasser enthalten und so eine verdünnte Säure liefern (Fig. 31). Bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Schwefelsäure lässt sich der Destillationsrückstand besser aus den gusseisernen Kesseln entfernen.

Im Kleinen führt man den Versuch in einer Glasretorte aus, in der man gepulverten und getrockneten Salpeter mit soviel englischer Schwefelsäure zusammenrührt, dass der Inhalt dünnflüssig ist, um hierauf durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Gasflamme abzudestilliren.

Das reine **Salpetersäurehydrat** NO_3H bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte $D_0 = 1.559$; $D_{15} = 1.530$. Bei der Abkühlung auf -40° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Wenn man die Säure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so kommt sie bei 86° in's Sieden, unter theilweisem Zerfall: die ersten Theile des Destillats sind durch Stickstoffdioxyd gelbroth gefärbt, während die letzten Theile Wasser enthalten. Schon bei geringer Temperaturerhöhung, wie auch unter dem Einflusse des Lichts beginnt dieser (bei 280° vollständige) Zerfall der Salpetersäure nach der Gleichung $2 \text{NO}_3\text{H} = 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Fig. 32.



Man kann den Zerfall der Salpetersäure sehr anschaulich in einem von A. W. v. Hofmann vorgeschlagenen Apparat demonstrieren. (Fig. 32.) Hierzu lässt man tropfenweise Salpetersäure in ein mit Bimstein gefülltes glühendes Platinkölbchen einfließen: sofort entwickeln sich braunrothe Dämpfe, die sich in einer gut gekühlten U-Röhre zu einer dunkeln Flüssigkeit verdichten, während gleichzeitig ein farbloses Gas entweicht, das man in einem Cylinder über Wasser auffängt und ohne Mühe als Sauerstoff erkennt.

Um ganz reine Salpetersäure zu gewinnen, destillirt man deshalb mehrere Male nach Mischung mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, welche alles sich bildende Wasser zurückhält; hat man einen etwaigen Chlorgehalt der Säure nicht mittelst Silbernitrat ausgefällt, dann wechselt man die Vorlage sobald chlorfreie Säure übergeht und befreit das Destillat vom Stickstoffdioxyd, indem man durch die mässig erwärmte Säure bis zum Erkalten trockenes Kohlendioxyd oder Luft durchleitet.

Die reine Salpetersäure wirkt stark ätzend; auf die Epidermis gebracht, erzeugt sie schmerzhaft Wunden, während die verdünntere

unter Nitrirung Haut, Horn, Wolle und andere organische Substanzen intensiv gelb färbt.

Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure unter Wärmeentwicklung und Contraction (Volumverminderung), welche am stärksten ist, wenn man zu 1 Säuremolecul das Wasser im Verhältniss von 3 Moleculen zufügt. Der Säuregehalt der wässrigen Lösung lässt sich mit Hilfe des Aräometers sofort aus dem specif. Gewicht bestimmen.

Specifisches Gewicht bei 0° bei 15°		In 100 Theilen wäss- riger Säure befinden sich Theile NO_3H	Specifisches Gewicht bei 0° bei 15°		In 100 Theilen wäss- riger Säure befinden sich Theile NO_3H
1·559	1·530	100·00	1·300	1·284	45·00
1·522	1·495	90·00	1·267	1·251	40·00
1·484	1·460	80·00	1·200	1·185	30·00
1·444	1·423	69·96	1·132	1·120	20·00
1·420	1·400	65·07	1·070	1·060	10·00
1·393	1·374	60·00	1·026	1·022	4·00
1·365	1·346	55·00	1·013	1·010	2·00
1·341	1·323	50·99			

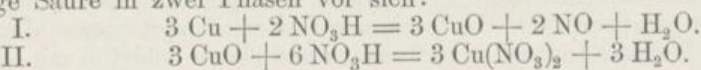
Erwärmt man in einem Siedekolben mit eingesetztem Thermometer eine sehr verdünnte Säure unter 760 mm, so geht zuerst Wasser über und der Siedepunkt steigt fortwährend bis auf 120·5°, wo eine Säure destillirt, die bei 15·5 das specifische Gewicht 1·414 hat und 68% NO_3H enthält. Man kann diese Säure als ein Gemenge des Trihydrats $\text{NO}(\text{OH})_3$ und des Pentahydrats $\text{N}(\text{OH})_5$ betrachten. Bei ganz tiefen Temperaturen scheint das Pentahydrat zu existiren, jedoch schon bei 0° unter Wasserabspaltung in ein Trihydrat überzugehen. Es hängt die Zusammensetzung der siedenden verdünnten Salpetersäure ganz vom Druck ab, unter welchem man destillirt, denn wenn man die vorstehende Säure, die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels, unter stärkerem oder schwächerem Druck, als oben angegeben, nochmals destillirt, so ändert sich ihre Zusammensetzung allmählich, bis sie zuletzt wieder dem betreffenden Druck entsprechend constant geworden ist.

Die Salpetersäure bildet fast nur Salze von der allgemeinen Formel NO_3Me ; die neutralen salpetersauren Salze oder Nitate sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Zur Erkennung der Säure benutzt man daher ihre Fähigkeit, stark verdünnte Indigolösung zu bleichen (unter Bildung des gelbrothen Isatins); oder die violette bis braunschwarze Farbreaction (Anlagerung von NO an FeSO_4), welche auftritt, wenn man eine Mischung von englischer Schwefelsäure und concentrirtester Eisenvitriollösung im Reagenzrohr mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Salpetersäure oder von deren Salzen schichtet; in verdünnten Lösungen kann man leicht vermittelst Zink und Schwefelsäure zu salpetriger Säure reduciren, welche dann die Jodstärkereaction gibt.

In Folge ihres leicht stattfindenden Zerfalls wirkt die Salpetersäure stark oxydirend und findet daher in der anorganischen und organischen Chemie überaus häufig als Oxydationsmittel Verwendung. Taucht man einen am Ende glühenden Stab von Sprengkohle in reine Salpetersäure, so brennt die Kohle in der Flüssigkeit unter starkem Leuchten und lebhafter Dampfentwicklung weiter fort; Terpentinöl verpufft beim Ein-

tropfen in ein Gemisch von rother rauchender Salpetersäure (s. u.) und Schwefelsäure. Wie der Kohlenstoff werden die meisten Nichtmetalle durch Salpetersäure in ihre sauren Oxydationsstufen übergeführt, so das Jod, der Schwefel, der Phosphor. Die Metalle, Gold und Platin ausgenommen, erleiden durch Salpetersäure Oxydation; die entstandenen Oxyde lösen sich fast immer in einem Ueberschuss der Säure zu Nitraten auf. Damit diese Lösung leichter erfolgt, nimmt man eine nicht allzu concentrirte, wässrige Salpetersäure, die zugleich als Lösungsmittel für das schon gebildete Nitrat dient. So geht z. B. die Umwandlung des Kupfers in salpetersaures Kupferoxyd (Kupfernitrat) durch 70-procentige Säure in zwei Phasen vor sich:



Durch Reduction von Salpetersäure erhält man nicht nur die niederen Oxyde des Stickstoffs, sondern zuletzt auch Ammoniak und Hydroxylamin (s. d.), welches letztere so entdeckt wurde.

In grossen Mengen wird die Salpetersäure zur Gewinnung von Nitroverbindungen (Nitrobenzol etc.) in der Anilinfarbenfabrication verbraucht; sie dient ferner zur Herstellung von Pikrinsäure (Trinitrophenol), Nitroglycerin (eigentlich Salpetersäureglycerinester) und Nitrocellulose (Salpetersäureester der Cellulose, Schiessbaumwolle) in der Sprengtechnik; man benutzt sie zum Aetzen der Metalle (Stahl und Kupfer), sowie zu deren Auflösung (Silbernitrat) oder Oxydation (Arsensäure); ferner zur Trennung von Gold und Silber u. s. w. Die Versendung der Salpetersäure erfolgt nicht ganz ohne Gefahr in Glasballons.

Rothe rauchende Salpetersäure ist eine durch reichliche Mengen Stickstoffdioxyd etc. roth gefärbte Säure, wie man sie bei der Destillation von 2 Moleculen Salpeter mit 1 Mol SO_4H_2 erhält:

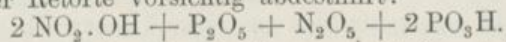


indem dann bei der zur vollständigen Umsetzung nothwendigen höheren Temperatur ein Theil der Salpetersäure schon bei der Entstehung zerfällt. Die rothe rauchende Salpetersäure enthält häufig, als sogen. Rohsäure, Schwefelsäure, Chlor und selbst Jod; sie hat das spec. Gew. 1.52—1.54 und ist ein noch stärkeres Oxydationsmittel wie die gewöhnliche Salpetersäure.

Als stärkstes Oxydationsgemisch auf nassem Wege ist ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure (s. d.) zu betrachten, welches auch Gold und Platin zu den entsprechenden Chloriden löst und daher als Königswasser bezeichnet wird.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 .

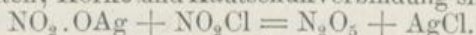
Das Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd lässt sich aus reiner Salpetersäure NO_3OH darstellen, indem man zu derselben bei 0° ganz allmählich Phosphorsäureanhydrid zufügt und den entstandenen Syrup aus einer Retorte vorsichtig abdestillirt:



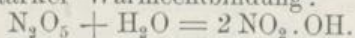
Kühlt man die Vorlage durch Wasser, so scheiden sich zwei Schichten ab, aus deren oberer man das Anhydrid durch Eiskühlung kann aus-

krystallisiren lassen. Ist beim Mischen der Ausgangsmaterialien die Temperatur nie über 0° gestiegen, dann krystallisirt in der Vorlage das Anhydrid sofort aus.

Es lässt sich auch durch Ueberleiten von Nitrylchlorid über erwärmtes Silbernitrat erhalten; Korke und Kautschukverbindung sind zu vermeiden:

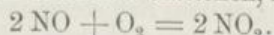


Salpetersäureanhydrid bildet farblose, glänzende rhombische Prismen, die bei ca. 30° zu einem dunkelgelben Liquidum schmelzen und gegen 50° unter partieller Zerlegung sieden. Es ist sehr unbeständig, gibt seinen Sauerstoff an brennbare Körper wie Phosphor oder entzündete Kohle leicht ab und explodirt beim Aufbewahren bei irgend höherer Temperatur nach einer gewissen Zeit. In trockener Luft verdampft oder sublimirt es rasch, in feuchter Luft ist es zerfliesslich und ebenso bildet es mit Wasser Salpetersäure unter starker Wärmeentbindung:



Stickstofftetroxyd, N_2O_4 und Stickstoffdioxyd, NO_2 .

Die braunrothen Dämpfe, welche bei der Vereinigung von 2 Volumen Stickoxyd mit 1 Volum Sauerstoff entstehen, sind Stickstoffdioxyd NO_2 :



Zur Darstellung etwas grösserer Mengen von Stickstoffdioxyd erwärmt man gepulvertes Bleinitrat, das man in einer Porzellanschale über freiem Feuer bis zum beginnenden Entweichen rother Dämpfe scharf getrocknet hat. Es empfiehlt sich das Bleinitrat mit etwas Quarzsand gemengt in einer an einem Ende geschlossenen Verbrennungsröhre im Gasofen zu erhitzen; dabei entweicht ein Gemenge von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff:



Leitet man die entweichenden Dämpfe durch eine in einer Kältemischung befindliche U-röhre, so verdichtet sich Anfangs eine blaugrüne Flüssigkeit; hernach beim Wechseln der Vorlage erhält man ein farbloses Liquidum; dabei entweicht aus der U-röhre fortwährend Sauerstoff, welcher einen glimmenden Holzspan sofort entzündet. Ebenso verflüssigt sich ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff.

Die in der U-röhre condensirte Flüssigkeit erstarrt durch genügend starke Abkühlung bei -20° in einer Eis- und Kochsalzmischung, (sicherer jedoch in einer Kältemischung aus krystallisirtem Chlormagnesium und Schnee oder zerstoßenem Eise) zu schwachgelben Krystallen, deren Schmelzpunkt bei -10° liegt. Bei -50° sind die Krystalle farblos.

Gas, Flüssigkeit und Krystalle sind aber nicht etwa die verschiedenen Aggregatzustände ein und desselben Stickstoffdioxydmoleculs NO_2 ; vielmehr vollzieht sich bei dessen Condensation eine Verdoppelung des Moleculs und man hat nun das Stickstofftetroxyd N_2O_4 vor sich. Beim Verdampfen geht dasselbe umgekehrt mit steigender Temperatur allmählich wieder in das Dioxyd NO_2 über. Der Zerfall der Moleculs $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$ ist indessen nicht sofort für den Gaszustand oberhalb der Siedetemperatur, $+26^{\circ}$, ein vollkommener: wie die Dampfdichtebestimmung darthut, besteht das gasförmige Stickstoffperoxyd noch aus einem Gemenge

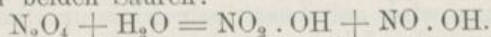
von Moleculen N_2O_4 mit solchen NO_2 , und erst bei circa 140° ist der Zerfall der grösseren Moleculé in die kleineren ein vollständiger geworden. Bei verschiedenen Temperaturen ergeben sich für die Zusammensetzung des Stickstoffperoxydgases folgende aus den entsprechenden Gasdichten abgeleitete Zahlen:

Temperatur:	Gasdichte (Luft = 1):	Zusammensetzung	
		NO_2 :	N_2O_4 :
26.7°	2.65	20%	80%
39.8°	2.46	29%	71%
60.2°	2.08	53%	47%
80.6°	1.80	77%	23%
135°	1.60	99%	1%
140°	1.58	100%	—

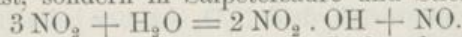
Man hat hier einen Dissociationsvorgang (Deville 1857) vor sich, d. h. die Zersetzung einer chemischen Verbindung durch die Wärme; eine Spaltung, welche beim Verschwinden ihrer einzigen Ursache, der erhöhten Temperatur die den chemischen Anziehungskräften direct entgegen wirkt, sofort wieder rückgängig gemacht wird.

Stickstoffperoxyd lässt sich auch darstellen, indem man die beim Uebergiessen von grob zerstoßenem Arsenrioxyd mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.39) sich entwickelnden Dämpfe in einer Kältemischung condensirt. Die sich verdichtete Flüssigkeit ist ein Gemisch von Stickstofftrioxyd und Tetroxyd; durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff führt man dieselbe ganz in das letztere über und reinigt durch Rectification.

Stickstoffperoxyd zersetzt sich mit viel Wasser von 0° in Salpetersäure und salpetrige Säure, verhält sich hierbei also wie das gemischte Anhydrid dieser beiden Säuren:



Durch wärmeres Wasser wird das Peroxyd dagegen in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt, da salpetrige Säure bei höherer Temperatur nicht beständig ist, sondern in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt:

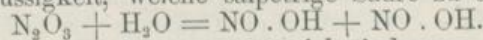


Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft geht das Stickoxyd NO wieder in Peroxyd über, welches mit Wasser auf's neue Salpetersäure bildet und dergestalt kann schliesslich alles Peroxyd in Salpetersäure umgewandelt werden.

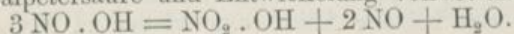
Da somit der Dampf des Stickstoffperoxyds auch an feuchter Luft saure Reaction annimmt, hat man dasselbe früher in unzutreffender Weise als „Untersalpetersäure“ bezeichnet.

Salpetrige Säure, $NO \cdot OH$.

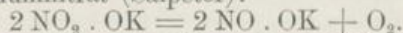
In wenig Wasser von 0° löst sich das Salpetrigsäureanhydrid zu einer blauen Flüssigkeit, welche salpetrige Säure zu enthalten scheint:



Diese wässrige Lösung zersetzt sich indessen sehr leicht unter Bildung von Salpetersäure und Entwicklung von Stickoxydgas:



Sehr beständig sind die salpetrigsauren Salze oder Nitrite, welche bequem, obwohl mit etwas freiem Alkali verunreinigt, durch Glühen der salpetersauren Salze (Nitate) erhalten werden, wie z. B. das Kaliumnitrit aus dem Kaliumnitrat (Salpeter):



Noch leichter verlieren die Nitate Sauerstoff, wenn man ihnen oxydirbare Metalle, wie Kupfer oder Blei beimengt.

Eine charakteristische Schwerlöslichkeit besitzt das salpetrigsaure Silber, NO_2Ag , im Gegensatz zu dem leicht löslichen Silbernitrat.

Die Atmosphäre enthält kleine Mengen von Ammoniumnitrit $\text{NO} \cdot \text{ONH}_4$, welches bei Verbrennungen und schon beim Verdunsten von Wasser an der Luft in kleinen Mengen auftritt. Aus den fast immer zuerst entstandenen Nitriten bilden sich dann in der Natur die Nitate.

Salpetrigsäurehydrat hat in freiem Zustande nicht isolirt werden können. Wegen ihrer Zersetzlichkeit lässt sich die salpetrige Säure nicht aus ihren Salzen durch Schwefelsäure oder andere, selbst verdünnte Säuren abscheiden; es entwickelt sich dabei vielmehr unter Anhydridbildung ein Gemenge rothbrauner Dämpfe, das aus NO_2 und NO besteht, ähnlich demjenigen, welches aus Arsentrionydder Stärkemehl und Salpetersäure erhalten wird.

Gelöste salpetrige Säure ist, gleichwie ihre Zersetzungsproducte NO_2 und NO , ein Oxydationsmittel, das z. B. aus der Lösung von Jodiden freies Jod ausscheidet. Da die geringste Spur des letzteren Stärkekleister bläut, so ist jodkaliumhaltiger Stärkekleister ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure; ebenso auf salpetrigsaure Salze, wenn man aus diesen durch Hinzufügen von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure die salpetrige Säure in Freiheit setzt.

In anderen Fällen wirkt die salpetrige Säure als Reductionsmittel, indem sie selbst in Salpetersäure übergeht; angesäuerte rothe Kaliumpermanganatlösung wird auf Zusatz salpetrigsaurer Salze in Folge der Bildung von Manganoxydulsalz und Salpetersäure sofort entfärbt.

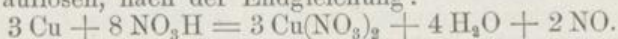
Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 .

Das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 ist nur bei tiefen Temperaturen existenzfähig. Bei Einwirkung einer wässrigen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.30–1.35 auf Arsentrionydder Stärkemehl wird die Säure zwar zu salpetriger Säure reducirt, die dabei entweichenden Dämpfe bestehen jedoch nicht aus N_2O_3 , sondern aus dessen Dissociationsproducten NO_2 (resp. N_2O_4) und NO . Bei Einwirkung von Sauerstoff gehen diese Dämpfe ganz in NO_2 über. Flüssiges blaues Salpetrigsäureanhydrid erhält man beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstoffetroxyd bei -21° : $2 \text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{N}_2\text{O}_3$. Die Erstarrungstemperatur der tiefblauen Flüssigkeit N_2O_3 liegt bei -82° . Bei 0° hat sie das spec. Gew. 1.449, und bei 3.5° kommt sie unter Zersetzung in's Sieden. Das blaue Stickstofftrioxyd beginnt aber schon im flüssigen Zustande oberhalb -21° sich in ein Gemenge von farblosem Stickoxyd und braunrothem Stickstoffdioxyd zu zerlegen. Diese beiden Gase besitzen oberhalb $+27^\circ$ kein merkliches Vereinigungsbestreben mehr, und vereinigen sich erst bei der Abkühlung wieder zu N_2O_3 .

Stickoxyd oder Stickstoffoxyd, NO.

Das Stickoxyd beobachtete bereits van Helmont, verwechselte es jedoch mit Kohlendioxyd; erst Priestley untersuchte dieses Gas genauer und beschrieb 1772 seine Eigenschaften. In der Natur tritt das Stickoxyd nicht auf, weil es sich sofort mit dem Sauerstoff der Luft zu braunrothem, gasförmigem NO_2 verbindet.

Es bildet sich beim Auflösen von Metallen und leicht oxydirbaren Körpern, wie Phosphor, in kalter Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. besonders wenn man noch soviel concentrirte Salpetersäure zufügt, dass eine lebhafte Gasentwicklung andauert. Zur Darstellung benutzt man gewöhnlich Kupferdrehspähne, welche sich in Salpetersäure schon in der Kälte auflösen, nach der Endgleichung:

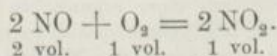


Einen regelmässigen Gasstrom erhält man, wenn man die Kupferspähne mit einer Salpeterlösung übergiesst, und dann langsam (aus einem Tropftrichter) conc. Schwefelsäure zufließen lässt. Dasselbe ist der Fall, wenn man zu einer salzsauren Eisenvitriol oder -chlorürlösung concentrirte Natriumnitritlösung allmählich zutreten lässt: $\text{FeCl}_2 + 2 \text{ ClH} + \text{NO}_2\text{Na} = \text{FeCl}_3 + \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. Alkalinitrite werden ferner zu NO reducirt durch Quecksilber und concentrirte Schwefelsäure, durch eine Lösung von Ferrocyankalium und Essigsäure etc.

Da das Stickoxyd sich mit dem anfänglich im Apparate enthaltenen Luftsauerstoff zu braunrothen Dämpfen von Stickstoffperoxyd NO_2 vereinigt, fängt man das entweichende Gas erst auf, wenn es völlig farblos geworden ist. Um es von beigemengtem Stickstoff und Stickoxydul zu befreien, leitet man es in eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol; von diesem wird nur Stickoxyd unter Bildung einer schwarzbraunen Verbindung aufgenommen und hernach beim Erwärmen der gesättigten Lösung wieder abgegeben: bloss die allerersten und letzten Antheile des Gases sind unrein. Stickoxyd lässt sich auch durch Uebergiessen grob zerstoßenen Eisenvitriols mit kalter conc. Salpetersäure darstellen.

Das Stickoxyd bildet ein farbloses Gas vom spec. Gew. 1.039 (Luft = 1). Es ist wie die übrigen sog. permanenten Gase erst in neuerer Zeit verflüssigt worden; bei einer kritischen Temperatur von -93.5° wird es durch einen Druck von 71 Atmosphären condensirt; unter gewöhnlichem Druck (1 Atm.) geht es bei -153.6° in den flüssigen Zustand über und gefriert bei -167° . Auch das flüssige Stickoxyd ist farblos. In reinem Wasser löst es sich nur wenig.

Höchst charakteristisch für das farblose Gas ist dessen Fähigkeit, mit viel Luft oder Sauerstoff braunrothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd NO_2 zu bilden:

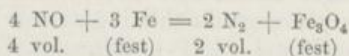


Man sieht diesen Vorgang sehr deutlich, wenn man einen nur theilweise mit Stickoxyd über Wasser gefüllten Glaszylinder senkrecht aus dem Wasser emporhebt, wobei das ausfliessende Wasser durch Luft ersetzt wird, welche sofort rothbraune Dämpfe erzeugt.

Das Stickoxyd gibt seinen Sauerstoff meist minder leicht ab, wie das Oxydul, so dass eine angezündete Kerze oder brennender Schwefel

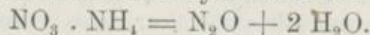
in demselben erlöschen; dagegen brennen stark glühende Holzkohle oder bereits entzündeter Phosphor beim Einführen in Stickoxyd mit lebhaftem Glanze weiter. Leitet man über metallisches Kalium in einer Kugelhöhle Stickoxydgas und erhitzt mit einer Weingeistflamme, so verbrennt dasselbe unter intensiver Lichterscheinung; Natrium bleibt dagegen unter denselben Umständen unverändert. Bringt man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in einen mit Stickoxyd gefüllten Cylinder, so mischen sich dem Gase alsbald Schwefelkohlenstoffdämpfe bei; dieses Gasgemenge lässt sich entzünden und brennt rasch mit schöner blauer, an chemisch wirksamen Strahlen reicher Flamme ab.

Von der Zusammensetzung des Stickoxyds kann man sich in ganz ähnlicher Weise überzeugen, wie von derjenigen des Oxyduls, indem man einem bestimmten durch Quecksilber abgesperrten Volum den Sauerstoff wegnimmt mit Hilfe einer Eisenspirale, welche man durch den galvanischen Strom zum Glühen erhitzt, so dass das Eisen sich oxydirt und den Sauerstoff entzieht. Man beobachtet hierbei nach dem Erkalten des Gases eine Verminderung desselben um die Hälfte des ursprünglichen Volums, sowie, dass der Rückstand aus reinem Stickstoff besteht. Die Zersetzung verläuft also nach der folgenden Gleichung:



Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd, N_2O .

Das Stickoxydulgas N_2O entdeckte Priestley 1772, als er feuchte Eisenfeile auf Stickoxydgas NO einwirken liess, welches an das Eisen hierbei die Hälfte seines Sauerstoffs abgibt. Es bildet sich auch beim Auflösen von reducirend wirkendem Zink oder Zinn in stark verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.1). Zur Darstellung des Stickoxyduls eignet sich am besten die von holländischen Chemikern 1793 aufgefundene Bildung durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak, das bei ca. 160° in Wasser und Stickoxydul zerfällt:

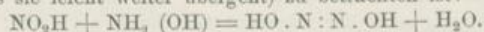


Das hygroskopische Salz wird durch Schmelzen in einer offenen Schale zunächst von Feuchtigkeit befreit und dann in einer gläsernen Retorte vorsichtig bis zur regelmässigen Gasentwicklung erhitzt; man unterbricht, bevor alles zersetzt ist, um Verunreinigungen des Gases oder Explosionen in Folge von Ueberhitzung zu vermeiden. Recht glatt wird ein Gemenge von trockenem Salpeter mit trockenem Ammoniumsulfat bei $230-300^\circ$ zersetzt.

Als das freilich wenig beständige Zwischenproduct der Stickoxydulgewinnung aus Ammoniumnitrat, kann man das aus letzterem durch Abspaltung von $1 \text{ H}_2\text{O}$ entstehende, aber unter den Reactionsbedingungen nicht fassbare Amid der Salpetersäure, Nitramid $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, betrachten. Isolirt wurde dieser Körper neuerdings von Thiele und Lachmann (Berl. Ber. 27, 1909) aus einer organischen Substanz, dem Nitrourethan $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, das mit methylalkoholischem Kali zuerst nitrocarbaminsäures Kalium $\text{NO}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{CO}_2\text{K}$ liefert, welches dann durch eine Mischung von Eis und Schwefelsäure in CO_2 und Nitramid gespalten wird. Extrahirt man letzteres mit Aether, so erhält man wasserhelle Prismen, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen: $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Salpetrigsaures Hydroxylamin zerfällt schon beim Erwärmen seiner wässrigen durch Vermischen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit gewonnenen Lösung in Wasser und Stickoxydul: $\text{NO}_2\text{H} + \text{NH}_2(\text{OH}) = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O}$. Eine ebensolche verdünnte wässrige Lösung enthält nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur,

als erstes Spaltungsproduct, untersalpetrige Säure, die somit als das Hydrat des Stickoxyduls (in das sie leicht weiter übergeht) zu betrachten ist:



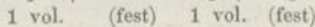
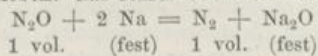
Für Nitramid und untersalpetrige Säure, als gleich zusammengesetzte Körper, wird neuerdings Stereoisomerie in Erwägung gezogen. (Ann. 296, 95 ff.)

Stickoxydul bildet ein farbloses Gas von schwachem Geruch und süßlichem Geschmack; es hat das specif. Gewicht 1.52 (Luft = 1). Durch einen Druck von 36 Atmosphären lässt es sich bei 0° zu einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit condensiren; unter gewöhnlichem Luftdruck verflüssigt es sich bei - 88°; als Flüssigkeit hat es bei 0° das spec. Gew. 0.9369. Beim raschen Verdunsten kühlt sich das Stickoxydul stark ab und erstarrt bei - 115° zu einer krystallinischen Masse). Unter 1 Atmosphäre löst 1 Volum Wasser bei 0° = 1.305 vol. Stickoxydul; bei 10° = 0.920 vol.; bei 20° = 0.670 vol.

Das Stickoxydul N_2O spaltet sein Sauerstoffatom bei hohen Temperaturen (oberhalb 500°) ab und unterhält daher die Verbrennung. Es entzündet einen glimmenden Holzspahn, verbrennt glühende Holzkohle energisch und erhitzten Eisendraht unter Funken sprühen; Schwefel brennt in ihm nur, wenn er vorher stark genug erhitzt worden war; Phosphor ebenso mit blendendem Lichte. Mit Wasserstoff gibt N_2O ein explosives Gemisch ($\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Die Vereinigung des Stickoxyduls mit Sauerstoff gelingt dagegen nicht. Vom Sauerstoff lässt sich das Stickoxydul, bei aller Aehnlichkeit mit demselben, dadurch leicht unterscheiden, dass es mit Stickoxyd keine rothen Dämpfe (von Stickstoffperoxyd) bildet, wie dieses Sauerstoff (oder Luft) sofort thut.

Die Athmung vermag das Stickoxydul dagegen nicht zu unterhalten; es wirkt auf den Organismus unter eigenthümlichen Erscheinungen ein und führt schliesslich Bewusstlosigkeit und Tod herbei. Ersetzt man es jedoch vor dem Eintreten des letzteren wieder durch Luft, so tritt alsbald das Bewusstsein wieder ein, ohne dass sich nachtheilige Folgen zeigen. Athmet man es mit ($\frac{1}{4}$ seines Volums) Sauerstoff gemischt 1 bis 2 Minuten lang ein, dann erzeugt es Rausch und Heiterkeit, weshalb es Lachgas oder Lustgas genannt worden ist. Da es beim Einathmen auch Gefühllosigkeit hervorbringt, wird es bei chirurgischen Operationen mitunter (gemischt mit 1 Vol. Sauerstoff) als Anaestheticum verwendet.

Um die Volumzusammensetzung des Stickoxyduls festzustellen, erhitzt man in einer oben geschlossenen und umgebogenen durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre Natrium (Fig. 33); hierbei verschliesst man zweckmässig das untere Ende der Röhre gleichfalls vorübergehend, um einen Austritt des erwärmten Gases zu verhindern. Nach dem Erkalten findet man, dass das Natrium ohne Aenderung des ursprünglichen Gasvolums sich oxydirt hat und dass das übriggebliebene Gas reiner Stickstoff ist:



Da nun 1 Volum des Gases 44 wiegt und $2 \times 14 = 28$ Gewichtstheile Stickstoff enthält, sind darin noch 16 Theile Sauerstoff vorhanden und die Molecularformel des Stickoxyduls ist N_2O .

Fig. 33.



Die Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auch leicht durch das Eudiometer feststellen, indem man es mit Wasserstoff verpufft und sich durch Messung davon überzeugt, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung stattfindet:



Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Das Kalisalz der untersalpetrigen Säure (Divers, Zorn), Kaliumhyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}_2$, entsteht bei der Reduction von Kaliumnitrat oder Kaliumnitrit mittelst Natriumamalgam oder mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat. Aus den vorsichtig mit Essigsäure neutralisirten Lösungen bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat NO_3Ag einen Niederschlag von Silberhyponitrit oder Nitrosylsilber $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$, als rein gelbes, ganz unlösliches Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure sowie in Ammoniak vollständig löst, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ohne Gewichtsverlust auf 100° erhitzt werden kann. Stärker erwärmt, zersetzt es sich bei 150° unter Verpuffung.

Neuerdings (1893) wurde von mehreren Seiten beobachtet, dass das bei Wechselwirkung von Hydroxylaminsalzen und Alkalinitriten in verdünnter und daher dissociirter wässriger Lösung als Durchgangskörper anzunehmende Hydroxylaminnitrit unter Wasserantritt etwas untersalpetrige Säure bildet, die leicht als gelbes Nitrosylsilber abgeschieden werden kann. (Berl. Ber. 26, 771; 1927; R. 675.) — Zerlegt man das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2 + 2 \text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 + 2 \text{AgCl}$), so erhält man eine stark sauer reagirende, unbeständige Lösung von freier untersalpetriger Säure, welche Jodkaliumstärke bläut und Chamäleonlösung reducirt. Die freie untersalpetrige Säure kann aus der wässrigen Lösung mittelst Aether extrahirt und in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. — Bereitet man sich aus $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ und 2 NaCl eine Lösung von Natriumhyponitrit und setzt ein Barytsalz zu, so scheidet sich als ein in Wasser fast absolut unlöslicher voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen in centimeterlangen Nadeln, das Baryumhyponitrit aus: $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba}$, welches sich mit Wasser beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in Stickoxydul und Barythydrat zerlegt ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{BaO}_2\text{H}_2$). Andere Salze sind durch Zersetzen des Silberhyponitrits durch CaCl_2 , SrCl_2 etc. bei Gegenwart von Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak als glänzende Krystallpulver erhalten worden. — Bei Einwirkung von Silberhyponitrit und Jodäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht ein Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, dessen Dampfdichte bestimmt wurde; diese und die vermuthliche Existenz eines sauren Barytsalzes führt zur Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ($= \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$) für die untersalpetrige Säure; das Stickoxydul darf jedenfalls als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufgefasst werden, da letztere wie auch ihre Salze bei Einwirkung der wasserentziehenden Schwefelsäure Stickoxydul liefert.

Atomistische Theorie. Atom und Molecül.

Für die Erklärung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und deren Umwandlung in einander wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts die atomistische Theorie von fundamentalster Bedeutung. Schon Leucipp (500 v. Chr.) nahm in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und ihrem Wesen nach verschiedene kleinste Theilchen an, durch deren Verbindung die Bildung grösserer Massen erfolge. Epicur (345—274 v. Ch.) bildete diese Ansicht weiter aus, indem er die Untheilbarkeit und Unveränderlichkeit der kleinsten Theilchen aussprach und ihnen demgemäss die Bezeichnung „Atome“ (nicht zertheilbar, von α privativum und $\tau\epsilon\mu\epsilon\upsilon\upsilon$ schneiden, zertheilen) beilegte. Die atomistische Theorie zieht sich von jener Zeit an durch die Jahrhunderte hindurch, von vielen Forschern angenommen und nach mehreren Richtungen ausgenutzt. In der Chemie war es zuerst Boyle (1627—1691), welcher die Atome so auffasste, wie es noch jetzt geschieht: er legte ihnen Schwere bei und dachte sich die Entstehung einer chemischen Verbindung als die innige Aneinanderlagerung dieser kleinsten Theilchen. Von grösster und allgemein