universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen

Anorganische Chemie

Mitteregger, Josef

1879

Metalloide

urn:nbn:at:at-ubi:2-3714

Unorganische Chemie.

Metalloïde.

1. Wasserstoff. Hydrogenium. H.

Normalelement.

Molekül $= \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$; Mol.-G. $= 2$

Atom $= H$; At.-G. $= 1$

Volumgew. $= 1$; Dichte $= 0{\cdot}0692$.

Schon von Paracelsus im 16. Jahrhundert als brennbare Luft gekannt, von Cavendish 1766 als eigenthümliche Gasart näher beschrieben, und 1877 von Pictet und Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Vorkommen. Der Wasserstoff ist in der Natur äusserst verbreitet, kommt jedoch sehr selten frei vor. Hauptsächlich findet er sich in Verbindung mit Sauerstoff im Wasser, welches $^1/_9$ seines Gewichtes Wasserstoff enthält, sowie in fast allen Pflanzen- und Thierstoffen.

Darstellung. Zur Darstellung des Wasserstoffes wendet man Wasser oder mit Wasser verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure an.

1. Durch Zersetzung des Wassers:

a) Mittelst des galvanischen Stromes durch Elektrolyse.

Leitet man durch Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, den galvanischen Strom, und fängt die an den beiden Polen auftretenden Gase gesondert in Glascylindern auf, so sammelt sich am negativen Pole der Wasserstoff an, und zwar in der doppelten Volumsmenge, als der am positiven Pole auftretende Sauerstoff. Der Process kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

b) Mittelst Natrium.

Bringt man unter einen mit Wasser gefüllten Cylinder ein Stückchen Natrium, so steigt dieses im Cylinder empor und zersetzt das Wasser, indem es sich mit Sauersoff und einem Theil des Wasserstoffs verbindet, während der andere Theil des Wasserstoffs frei wird und den Cylinder allmählich anfüllt.

$$\underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Natrium}}{Na_2} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Das gebildete Natriumhydroxyd löst sich im Wasser auf.

c) Mittelst Eisen.

Lässt man Wasserdämpfe durch ein rothglühendes Eisenrohr streichen, in welchem sich ein spiralförmig gewundener Eisendraht

befindet, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit Eisen zu Eisenoxyduloxyd, der Wasserstoff wird frei und kann in einem Cylinder aufgefangen werden:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe_3} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydul-oxyd}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{4H_2}$$

2. Aus Schwefelsäure oder Salzsäure mittelst Zink oder Eisen.

Man bringe in eine Gasentwicklungsflasche Zinkschnitzel, übergiesse sie mit Wasser und setze hierauf etwas Schwefelsäure zu:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Das gebildete Zinksulfat löst sich im Wasser auf.

Nimmt man Eisen und Salzsäure (Chlorwasserstoff), so ergibt sich folgender Process:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}.$$

Das Eisenchlorür bleibt im Wasser gelöst.

Experimente mit Wasserstoff. 1. Ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder wird einer Flamme genähert; der Wassersoff verbrennt mit schwachleuchtender Flamme (brennbares Gas).

2. In einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder, die offene Seite nach unten, wird ein brennendes Wachskerzchen geführt; das Gas wird entzündet, während das Kerzchen im Wasserstoffgase erlischt, aber beim Zurückziehen sich an der Wasserstoffflamme wieder entzündet, (unterhält das Brennen nicht).

3. Ein mit Wasserstoff und ein mit Luft gefüllter Cylinder werden mit den Mündungen so übereinander gestellt, dass der Wasserstoff in dem oberen ist; werden nun beide Cylinder umgekehrt, so steigt der Wasserstoff in den oberen und die Luft sinkt in den unteren Cylinder, was durch ein brennendes Kerzchen nachzuweisen ist. (Ist leichter als die Luft.)

4. Kleine Luftballone aus Collodiumhäutchen, mit Wasserstoff gefüllt, steigen rasch in die Höhe.

5. Wasserstoff, aus einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre ausströmend, wird angezündet (aber erst nachdem sich das Gas schon einige Zeit entwickelt hat, weil sonst Explosion erfolgt), und eine Glasglocke darüber gehalten. Die Glocke beschlägt sich mit Wassertropfen. (Beim Verbrennen des Wasserstoffes bildet sich Wasser.)

6. Ueber die Wasserstoffflamme wird eine etwas weitere Glasröhre gesteckt; man vernimmt einen Ton, der bei längerer Röhre tiefer, bei kürzerer höher ist. (Chemische Harmonica.)

7. Wasserstoff wird in einer Glocke mit Luft gemischt, und dann angezündet; es erfolgt eine Explosion. (Bildet mit Luft ein explodirendes Gemenge, daher Vorsicht.)

8. Man lässt Wasserstoff auf einen früher ausgeglühten Platinschwamm strömen. Der Platinschwamm kommt ins Glühen, und der Wasserstoff entzündet sich. (Döbereiner's Zündmaschine.)

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Er wird bei einem Druck von 650 Atmosphären

und — 140° C. zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Er ist der leichteste aller Körper. Sein Volumgewicht wird als 1 angenommen. Seine Dichte (Luft = 1) ist 0·0692, er ist also $14^1/_2$mal leichter als Luft. Ein Liter Wasserstoff wiegt 0·0896 Grm. = 1 Krith. Er unterhält das Athmen und Brennen nicht, ist aber selbst brennbar, und verbrennt mit blasser, schwachleuchtender, aber sehr heisser Flamme zu Wasser, daher der Name Hydrogenium (Wasserbildner). Er wird vom Wasser in geringer Menge absorbirt. 1000 Vol. Wasser absorbiren 19 Vol. H.

Der Wasserstoff zeigt die grösste Affinität zu Chlor und Sauerstoff, mit denen er sich direct unter Lichtentwicklung zu vereinigen vermag. Mit den übrigen Metalloïden, Bor ausgenommen, lässt er sich auf indirectem Wege verbinden. Auch mit einigen wenigen Metallen verbindet er sich.

Graham fand, dass Wasserstoff mit Palladium eine Art Legirung eingeht. Wird nämlich bei der Elektrolyse des Wassers Palladium als negativer Pol eingetaucht, so nimmt dieses Metall sein 900faches Volum H auf, wobei es an Gewicht und Volumen zunimmt, ohne seine metallischen Eigenschaften einzubüssen. Es ändert dadurch wohl seine Dichte, seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, gibt aber den H bei gewöhnlicher Temperatur und im luftleeren Raum nicht ab, und verhält sich überhaupt ähnlich, wie eine Metalllegirung. Dadurch gewinnt die Vermuthung, dass der H der Dampf eines höchst flüchtigen Metalles ist, eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Anwendung. Zum Füllen der Luftballone, zum Knallgebläse und zum Drummond'schen Kalklicht, bei Döbereiner'schen Zündmaschinen.

Der Wasserstoff ist das leichteste aller Elemente und tritt in Verbindungen immer in der geringsten Gewichtsmenge auf, deshalb wird sein Volumgewicht im Vergleich mit anderen einfachen oder zusammengesetzten Gasen, und sein Verbindungs- oder Atomgewicht im Vergleich mit anderen Elementen = 1 angenommen.

Der Wasserstoff ist somit das **Normal-Element**, mit dem alle anderen verglichen werden.

Um die Volumina verschiedener Gase und ihre Gewichte mit einander vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, den Barometerdruck von 760^{mm} als Normaldruck, und die Temperatur von 0° C. als Normaltemperatur anzunehmen.

Ist nun das Gewicht 1 Vol. Wasserstoffs = 1, so wiegt unter denselben Druck- und Temperatur-Verhältnissen:

1	Vol.	Sauerstoff	= 16
1	„	Stickstoff	= 14
1	„	Chlor	= 35·5
1	„	Clorwasserstoff	= 18·25
1	„	Wasserdampf	= 9
1	„	Ammoniak	= 8·5
1	„	Sumpfgas	= 8
1	„	Luft	= 14·45.

Diese Zahlen geben die Volumgewichte der entsprechenden Gase.

Da nun 1 Liter Wasserstoff bei 0° C. und 760$^{mm.}$ Druck 0·0896 Grm. wiegt, so wiegt 1 Liter Sauerstoff 16mal so viel u. s. w., das heisst, das Litergewicht eines Gases erfährt man, wenn man sein Volumgewicht mit 0·0896 multiplicirt.

Das Litergewicht des Wasserstoffs 0·0896 Grm. heisst 1 Krith. In Fällen, wo keine grosse Genauigkeit erforderlich, kann man statt 0·0896 den Annäherungswerth 0·09 nehmen, ohne einen grossen Fehler zu begehen.

Es wiegt demnach unter den Normalbedingungen des Druckes und der Temperatur:

1	Liter	Sauerstoff	16 × 0·0896	= 1·434	Grm.
1	„	Stickstoff	14 × 0·0896	= 1·254	„
1	„	Chlor	35·5 × 0·0896	= 3·181	„
1	„	Chlorwasserstoff	18 25 × 0·0896	= 1·642	„
1	„	Wasserdampf	9 × 0·0896	= 0·806	„
1	„	Ammoniak	8·5 × 0·0896	= 0·762	„
1	„	Sumpfgas	8 × 0 0896	= 0·717	„
1	„	Luft	14·45 × 0·0896	= 1·294	„

Das Gewicht eines bestimmten Volumens (in Litern) eines Gases ist somit = der Anzahl Liter, multiplicirt mit dem Litergewicht.

Das Volum eines Gases (in Litern) von bekanntem Gewicht (in Grammen) ist = dem Gewicht desselben dividirt durch sein Litergewicht. Alles dieses versteht sich auf 0° C. und 760$^{mm.}$ Druck bezogen.

Beim Messen der Gase hat man die Temperatur, den Druck, unter dem das Gas sich befindet, und den Feuchtigkeitsgrad zu berücksichtigen.

Nach Gay Lüssac beträgt die Zunahme des Volumens bei jedem Gase für die Temperaturerhöhung von 1° C. $^1/_{273}$ = 0·003665 des Rauminhaltes bei 0° C.

Nimmt also ein Gas bei 0^0 C. 1 Vol. ein,

so nimmt es bei 1^0 „ $1 + 0{\cdot}003665$ Vol.,
„ „ „ „ 2^0 „ $1 + 0{\cdot}003665 \times 2$ Vol.
„ „ „ „ 3^0 „ $1 + 0{\cdot}003665 \times 3$ „
„ „ „ „ t^0 „ $1 + 0{\cdot}003665 \times t$ „ ein.

Bezeichnet man das Volum bei 0^0 C. mit V_0, das Volum bei t^0 C. mit x (Normaldruck vorausgesetzt), und den Ausdehnungscoëfficienten 0·003665 mit α, so verhält sich:

$$V_0 : x = 1 : 1 + \alpha t \text{ daraus:}$$

1. $$x = V_0 (1 + \alpha t) \text{ und}$$

2. $$V_0 = \frac{x}{1 + \alpha t}.$$

Will man nun wissen, welchen Raum 100 C. C. Wasserstoff, bei 0^0 gemessen, bei einer Temperatur von 20^0 C. einnehmen, so hat man nach Gleichung 1.:

$$x = 100 (1 + 0{\cdot}003665 \times 20) = 100 \,.\, 1{\cdot}0733 = 107{\cdot}33 \text{ C. C.}$$

Will man dagegen wissen, welchen Raum 100 C. C. eines Gases, bei 20^0 C. gemessen, bei der Normaltemperatur 0^0 einnehmen, so hat man nach Gleichung 2.:

$$V_0 = \frac{100}{1 + 0{\cdot}003665 \,.\, 20} = \frac{100}{1{\cdot}0733} = 93{\cdot}17 \text{ C. C.}$$

Nach dem Mariotte'schen Gesetz verhalten sich die Volumina der Gase, wie umgekehrt der auf ihnen lastende Druck, d. h. je grösser der Druck, desto kleiner das Volum.

Ein Gas, welches bei normalem Druck den Raum 1 einnimmt, nimmt bei doppeltem oder dreifachem Drucke nur $^1/_2$ oder $^1/_3$ des Raumes ein.

Bezeichnet man das Volum bei t^0 und 760^{mm} Druck wieder mit x, das Volum bei t^0 und einem Drucke b mit V_t, den Normaldruck von 760^{mm} mit B, so verhält sich:

$$x : V_t = b : B.$$

Nach Gleichung 1. aber ist:

$$x = V_0 (1 + \alpha t).$$

Durch Substitution dieses Werthes für x in die obige Proportion erhält man:

$$V_0 (1 + \alpha t) : V_t = b : B, \text{ daraus:}$$

$$V_0 (1 + \alpha t) = \frac{V_t \,.\, b}{B} \text{ oder:}$$

3. $V_0 = \frac{V_t \cdot b}{B(1 + \alpha t)} = \frac{V_t \cdot b}{760(1 + 0{\cdot}003665\,t)}$ und

4. $V_t = \frac{V_0 \cdot B \cdot (1 + \alpha t)}{b} = \frac{760\,V_0\,(1 + 0{\cdot}003665\,t)}{b}$.

Ist das Gas feucht, so erhält man den wahren Druck, unter welchem sich dasselbe befindet, durch Abzug der Tension des Wasserdampfes für die beobachtete Temperatur von dem scheinbaren Drucke.

Bezeichnet man die Tension des Wasserdampfes mit s, so bekommen obige Formeln folgende Gestalt für feuchte Gase:

5. $V_0 = \frac{V_t\,(b - s)}{B(1 + \alpha t)} = \frac{V_t\,(b - s)}{760\,(1 + 0{\cdot}003665\,t)}$.

6. $V_t = \frac{V_0 \cdot B\,(1 + \alpha t)}{b - s} = \frac{760\,V_0\,(1 + 0{\cdot}003665\,t)}{b - s}$.

Die Tension des Wasserdampfes ist:

bei -5^0	$= 3{\cdot}1^{mm}$	bei 20^0	$= 17{\cdot}4^{mm}$
„ 0^0	$= 4{\cdot}6$ „	„ 40^0	$= 54{\cdot}9$ „
„ $+5^0$	$= 6{\cdot}5$ „	„ 80^0	$= 148{\cdot}8$ „
„ 10^0	$= 9{\cdot}1$ „	„ 60^0	$= 354{\cdot}3$ „
„ 15^0	$= 12{\cdot}7$ „	„ 100^0	$= 760{\cdot}0$ „

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Gramm Wasserstoff erhält man durch die Zersetzung von 100 Grm. Wasser?

Antw.: $H_2O = H_2 + O$

$18 = 2 + 16$; aus 18 Gtl. H_2O erhält man 2 Gtl. H; daher

$N_2O\ 18 \mid 100\ H_2O$

$Hx \mid 2\ H$

$100 : 9 = 11{\cdot}11$ Grm. H.

2. Welchen Raum nehmen diese 11·11 Grm. H bei Normaldruck und 0^0 C. ein?

Antw.: $11{\cdot}11 : 0{\cdot}09 = 123{\cdot}4$ Liter.

3. Welchen Raum nehmen diese 123·4 Liter bei 20^0 C, 737^{mm} Druck im feuchten Zustande ein?

Antw.: $V_0 = 123{\cdot}4$; $b = 737$; $t = 20^0$; $s = 17$; somit nach der Formel 6.:

$$V_t = \frac{123{\cdot}4 \cdot 760\,(1 + 0{\cdot}003665 \cdot 20)}{737 - 17} = \frac{123{\cdot}4 \cdot 760 \cdot 1{\cdot}0733}{720} = 139\,8 \text{ Liter.}$$

4. Wie viel Grm. Na braucht man, um 15 Grm. H darzustellen?

Antw.: $Na_2 + 2H_2O = NaOH + H_2$

$46 \qquad\qquad\qquad\qquad 2$

Aus 46 Grm. Na erhält man 2 Grm. H oder

„ 23 „ „ „ „ 1 „ „

daher $Na\ x \mid 15\ H$

$H\ 1 \mid 23\ Na$

$23 \times 15 = 345$ Grm. Na.

5. Wie viel Liter H erhält man aus 130 Grm. Zn?

Antw.: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$
$65 \qquad\qquad\qquad 2$

Aus 65 Grm. Zn erhält man 2 Grm. H,

daher: Hx | 130 Zn
Zn 65 | 2 H.

$260 : 65 = 4$ Grm. H.

4 Grm. H nehmen bei 0° C. und 760mm. einen Raum von $4 : 0{\cdot}09 = 44{\cdot}4$ Liter ein.

6. Wie viel braucht man Zink, um 100 Liter H zu erzeugen?

Antw. 10) Lit. H wiegen $100 \times 0{\cdot}09 = 9$ Grm.,

daher: Zn x | 9 H
H 2 | 65 Zn

$585 : 2 = 292{\cdot}5$ Grm. Zn.

7. Welchen Raum nehmen 139·8 Lit. H, bei 20° C. und 737mm Druck im feuchten Zustande gemessen, bei 0° C., 760mm Druck und im trockenen Zustande ein?

Antw. $V_t = 139{\cdot}8$; $b = 737$; $t = 20°$; $s = 17$
daher Formel 5)

$$V_0 = \frac{139{\cdot}8\ (737-17)}{760\ (1 + 0{\cdot}003665.20)} = \frac{139{\cdot}8\ .\ 720}{760\ .\ 1{\cdot}0733} = 123{\cdot}4 \text{ Liter.}$$

8. Wie viel Schwefelsäure ist nöthig, um 300 L. Wasserstoff zu erzeugen? (Antw. 1318 Grm.)

9. Welchen Raum nehmen 300 Lit. H, feucht bei 40° C. und 755mm Druck ein? (Antw. 359 09 Lit.)

10. Wie viel Natrium braucht man, um 15 Grm. H zu erzeugen? (345 Grm.)

11. Welchen Raum nehmen 15 Grm. H bei 0° C. und Normaldruck ein? (167·4 Lit.)

12. Welchen Raum nehmen 15 Grm. H, feucht, bei 15° C. und 742·7mm Druck ein? (183·8 Lit.)

13. Wie viel braucht man Zink und Schwefelsäure, um einen Luftballon von 5 Cub.-Met. Inhalt mit feuchtem Wasserstoff bei 20° und 747mm Barometerstand zu füllen? (12154 Grm. Zn, 19531 Grm. H_2SO_4.)

14. Wie viel Liter trockenen Wasserstoff erhält man bei 10° C. und 749mm Barometerstand aus 300 Grm. Zink? (109·6 Lit.)

2. Chlorgruppe oder Halogene.

Einwerthige Metalloide.

Chlor. Cl.

Molekül $= \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}$; Molekulargew. $= 71$

Atom $= Cl$; Atomgewicht $= 35{\cdot}5$

Vol.-Gew. $= 35{\cdot}5$; Dichte $= 2{\cdot}44$

Wurde von Scheele 1774 entdeckt und oxydirte Salzsäure genannt, von Davy 1810 als Element erkannt.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Natrium als Natriumchlorid (Steinsalz, Kochsalz, Seesalz) in grossen Massen und höchst verbreitet. Alles Erdreich, die Quell- und Flusswässer, Pflanzen und Thiere enthalten stets etwas Chlor in Form von Chlor-Metallen.

Darstellung. Das Chlor wird dargestellt aus Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz.

1. Aus Chlorwasserstoffsäure:

Lässt man Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme auf bohnengrosse Stücke Braunstein, Mangansuperoxyd, einwirken, so findet folgende Reaction statt:

$$\underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} = \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

2. Aus Kochsalz:

Eine Mischung von 2 Theilen Kochsalz, 2 Theilen Braunstein, 5 Theilen Schwefelsäure und $2^1/_2$ Theilen Wasser gibt beim Erwärmen eine reichliche Menge Chlor, welches sich ruhig und gleichmässig entwickelt. Der Process wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Zur Bereitung des Chlors im Kleinen nimmt man einen mit Welter'schem Trichter versehenen Glaskolben und leitet das Gas in eine zweihälsige Woulff'sche Flasche mit trockenem Braunstein gefüllt, um die mitgerissene Chlorwasserstoffsäure zu absorbiren, und dann durch concentrirte Schwefelsäure, um dasselbe zu trocknen; schliesslich fängt man es in offenen, trockenen Gefässen auf, in welche die Entwicklungsröhre bis auf den Boden geht. Da das Chlor specifisch schwerer ist als die Luft, so wird diese leicht von unten nach oben durch das Chlor verdrängt. Man kann es auch unter warmem Wasser auffangen. Zur Darstellung des Chlors im Grossen wendet man Blei- oder Steinzeuggefässe an, welche zum Theil mit Salzsäure (Clorwasserstoffsäure) gefüllt sind und im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden. Der Braunstein kann in einem siebartig durchlöcherten Cylinder von oben luftdicht eingesetzt werden, der durch tieferes Einsenken oder theilweises Heben eine stärkere Entwicklung des Gases oder Unterbrechung der Gasentwicklung ermöglicht, ohne das Gefäss zu öffnen.

Experimente mit Chlor. 1. Ein brennender Spahn in Chlorgas getaucht erlischt. (Unterhält das Brennen nicht.)

2. Ein brennendes Wachskerzchen brennt einige Zeit im Chlorgas fort mit rother stark russender Flamme, unter gleichzeitiger Bildung von weissen Dämpfen.

3. Eine Leuchtgasflamme brennt im Chlor unter denselben Erscheinungen weiter.

4. Ein Streifen Papier mit Terpentinöl getränkt in eine Flasche mit reinem, trockenen Chlor getaucht, entflammt sich unter schwacher Explosion, Ausscheidung einer grossen Menge Russ und Bildung weisser Dämpfe. (Bei Versuch 2, 3, 4 verbindet sich Cl mit dem H des Kohlenwasserstoffs, während C ausgeschieden wird.)

5. Eine Wasserstoffflamme in einen Cylinder mit Chlor getaucht, brennt mit leuchtender Flamme unter Bildung von Chlorwasserstoffdämpfen.

6. Zwei gleichgrosse Cylinder, der eine mit Chlor, der andere mit Wasserstoff gefüllt, werden mit ihren offenen Seiten übereinandergestellt und die Gase durch Umschwenken gemengt; nähert man dann gleichzeitig die Cylinder mit den Oeffnungen einer Flamme, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung und Bildung weisser Chlorwasserstoffdämpfe. (Grosse Affinität zu Wasserstoff.)

7. Verschieden gefärbte Cottonstreifen werden befeuchtet in ein Gefäss mit Chlor gegeben; sie werden allmälig gebleicht. (Bleicht Farbstoffe.)

8. Ein Stück trockenen Phosphors entzündet sich im Chlorgas von selbst und verbrennt mit grünlicher, schwach leuchtender Flamme zu Phosphorchlorid.

9. Gepulvertes Antimon, Wismuth, sowie Stanniol in Chlorgas geworfen, verbrennen unter lebhaftem Erglühen und Bildung weisser Dämpfe. (Grosse Affinität zu den Metallen.)

10. Chlorwasser bleicht Farbstoffe, Lackmustinctur und Indigolösung, und löst Gold auf.

11. Chlorwasser zu Eau de Cologne gegossen, zerstört den Geruch des letzteren. (Cl zerstört Riechstoffe.)

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas von durchdringendem, erstickendem Geruche und unangenehmem, brennendem Geschmacke, unterhält das Brennen und Athmen nicht. Schon in geringer Menge eingeathmet, greift es die Respirationsorgane an und erregt Husten, Erstickungsanfälle, Bluthusten und in grösserer Menge wirkt es tödlich. Diese nachtheiligen Wirkungen mildert man durch Einathmung von Weingeist- oder Aetherdämpfen. Wird bei einem Druck von vier Atmosphären oder einer Temperatur von -40^0 zu einer gelben, schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit verdichtet. Sein Vol.-Gew. $= 35{\cdot}5$; Dichte $= 2{\cdot}44$, ist also fast $2^1/_2$mal schwerer als die Luft, 1 Liter Chlorgas wiegt 3·181 Grm. Das Chlor ist im Wasser löslich; 1 Vol. Wasser absorbirt bei 15^0 2·4 Vol. Cl. Eine Auflösung von Cl in Wasser heisst Chlorwasser, aqua chlorata. Dasselbe ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Wird gesättigtes Chlorwasser auf 0^0 abgekühlt, so entsteht ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $Cl_2 + 10\,H_2O$; diese Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in Wasser und flüssiges Chlor. Das Chlorwasser muss im Dunklen oder in Flaschen von schwarzem Glase aufbewahrt werden, denn am Lichte wird das Wasser vom Chlor zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff frei wird, nach der Gleichung:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$$
Wasser + Chlor = Chlorwasserst. + Sauerstoff

Dieser Vorgang findet noch rascher statt, wenn gleichzeitig ein oxydirbarer Körper zugegen ist. Deshalb gilt Cl auch als ein indirectes, aber sehr energisches Oxydationsmittel.

Das Chlor besitzt eine grosse Verwandtschaft zu allen Elementen, namentlich zu den Metallen und zum Wasserstoff. Mit den Metallen verbindet es sich directe häufig unter Feuererscheinung, ebenso mit dem Wasserstoffe bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes unter Explosion.

Der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es zuzuschreiben, dass es Farbstoffe bleicht, Riech- und Ansteckungsstoffe zerstört, indem es sich mit dem H dieser organischen Verbindungen zu Chlorwasserstoff vereinigt, wodurch selbe in farblose oder geruchlose Verbindungen umgewandelt werden.

Die Chlorverbindungen nennt man im Allgemeinen Chloride.

Anwendung. Als indirectes Oxydationsmittel, zum Bleichen von Baumwolle und Leinen, von Lumpen in der Papierfabrikation, zur Desinfection, d. i. zum Zerstören von Riech- und Ansteckungsstoffen in bewohnten Räumen, Grüften und Leichenhäusern, namentlich in Form von Chlorkalk, welchen man mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch Cl in Freiheit gesetzt wird.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff, HCl.

Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

Molec.-Gew. = 36·5; Vol.-Gew. = 18·25; Dichte = 1·264.

(1772 von Priestley entdeckt.)

Vorkommen. In den Exhalationen einiger Vulkane, im Magensafte höher organisirter Thiere.

Bildung. Durch Vereinigung gleicher Raumtheile Chlor und Wasserstoff am Sonnenlichte, durch Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige Substanzen.

Darstellung. Man erhitzt Kochsalz mit Schwefelsäure in einem Kolben und fängt das entweichende Gas unter Quecksilber auf. Weil es specifisch schwerer als Luft ist, kann man es übrigens auch wie das Chlor in offenen Gefässen auffangen. Die Processgleichung ist:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
Kochsalz + Schwefelsäure = Natriumsulfat + Chlorwasserstoff

Experimente mit HCl. 1. Das Gas mit Luft in Berührung bildet dicke Nebel. (Verdichtet den Wasserdampf der Luft.)

2. Ein brennendes Kerzchen in einen Cylinder mit HCl getaucht, erlischt. (Unterhält das Brennen nicht.)

3. In einen Cylinder mit HCl, dessen offene Seite in Quecksilber taucht, spritzt man von unten etwas blaue Lackmustinctur; diese wird geröthet und steigt rasch im Cylinder empor. (Färbt Lackmustinctur roth.)

4. Ein Fläschchen aus starkem Glase mit HCl gefüllt, wird unter Wasser geöffnet; das Wasser stürzt mit grösster Vehemenz in das Fläschchen und füllt dasselbe ganz an. (Wird vom Wasser lebhaft absorbirt.)

5 Leitet man über ein, in einer Kugelröhre befindliches Stückchen Kalium Chlorwasserstoffgas, so verbrennt das Kalium zu Kaliumchlorid, während Wasserstoff frei wird und an der Ausströmungsöffnung der Röhre angezündet werden kann.

Eigenschaften. Farbloses Gas von stechendem Geruch und saurem Geschmack, kann das Athmen und Brennen nicht unterhalten. Ist schwerer als die Luft, Dichte = 1·264 (Luft = 1). Bildet an der Luft weisse Nebel und röthet Lackmus. Wird bei —40° oder einem Druck von 4 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Vom Wasser wird es lebhaft absorbirt. Wasser von 15° löst 480 Volumina Chlorwasserstoff auf. Eine solche Auflösung heisst Chlorwasserstoffsäure, oder gewöhnlich Salzsäure.

Zur Darstellung der Salzsäure leitet man das HCl-Gas zuerst durch eine Woulff'sche Flasche mit lauem Wasser, um es zu waschen, und dann in eine mit kaltem Wasser gefüllte grössere Flasche, in welcher die Gasleitungsröhre nur etwas unter dem Wasser einzutauchen braucht, weil die Salzsäure als schwerere Flüssigkeit ohnehin zu Boden sinkt.

Zur Darstellung im Grossen wird Kochsalz in gusseisernen Retorten, mit Schwefelsäure übergossen, erhitzt und das sich entwickelnde Gas durch eine Reihe Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug geleitet, in denen Wasser vorgeschlagen ist. Bei der Fabrikation der Soda wird übrigens Salzsäure als fast werthloses Nebenproduct in ungeheuren Massen gewonnen.

Die Salzsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche meist an der Luft raucht. Ihr specifisches Gewicht ist um so grösser, je mehr sie HCl enthält. Eine bei 0° gesättigte Salzsäure hat ein specifisches Gewicht von 1·22 und enthält 45 Gewichtsprocente HCl. Meist aber hat sie ein specifisches Gewicht von 1·15—1·19 und enthält 30—38 Gewichtsprocente HCl (concentrirte Salzsäure).

Beim Erhitzen verliert die concentrirte Salzsäure fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist. Die bei dieser Temperatur überdestillirende Säure raucht an der Luft nicht, hat ein specifisches Gewicht 1·1, und enthält 20% HCl. Jede Salzsäure, welche über 20% HCl enthält, raucht an der Luft.

Die Salzsäure löst viele Metalle unter H-Entwicklung auf.

Die rohe Salzsäure ist durch Eisen, freies Chlor, Schwefelsäure verunreinigt und meist gelb gefärbt.

Anwendung. Zur Darstellung von Chlor, sowie zu zahlreichen anderen Operationen in der Industrie und im Laboratorium.

Theoretische Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

1. Durch eine V förmige an einem Schenkel offene, am anderen aber zugeschmolzene und mit Salzsäure gefüllte Glasröhre (Fig. 2) leite man den galvanischen Strom, jedoch so, dass der positive Pol an der offenen, der negative an der geschlossenen Stelle der Röhre ist. In den offenen Theil der Röhre giesse man etwas Indigolösung. Am positiven Pol tritt Cl auf, was man am Geruche und dadurch erkennt, dass die Indigolösung entfärbt wird. Am negativen Pol im geschlossenen Schenkel sammelt sich H an, den man dadurch erkennt, dass man den offenen Schenkel erst mit Wasser ganz anfüllt, mit dem Daumen verschliesst, den H durch eine geschickte Wendung der Röhre in den offenen Schenkel bringt, diesen Theil einer Flamme nähert, den Daumen wegzieht, worauf sich der nun ausströmende H entzündet.

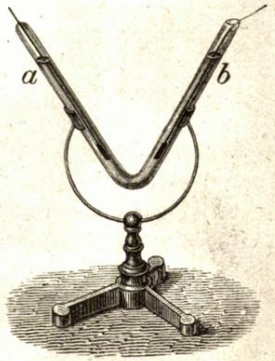


Fig. 2.

2. Man leite den galvanischen Strom durch conc. Salzsäure, welche sich in einer mit einem durchbohrten Korke verschlossenen Flasche befindet. (Fig. 3.) Durch die Bohrung des Korkes stecke man ein Gasleitungsrohr. Das aus diesem Gasleitungsrohre ausströmende Gasgemenge von Cl und H lasse man längere Zeit durch eine an beiden Enden mit Glashähnen versehene Röhre streichen. Nach etwa einer Stunde kann man annehmen, dass beide Gase in demselben Mengenverhältniss, wie sie durch den galvanischen Strom abgeschieden wurden, in der Röhre enthalten sind. Die beiden Glashähne werden nun geschlossen, die Röhre wird mit dem einen Ende in conc. Jodkaliumlösung getaucht, der unter die Flüssigkeit getauchte Glashahn geöffnet, damit etwas Jodkaliumlösung eindringen kann, hierauf der Hahn wieder geschlossen. Durch geeignetes Neigen der Röhre verbreitet man die Flüssigkeit über die Wände der Röhre, so dass dem Gasgemenge eine grosse Oberfläche geboten ist. Das Cl wird vom Jodkalium vollständig absorbirt, indem es sich mit Kalium verbindet, während das Jod ausgeschieden wird, was sich durch die braune Färbung zu erkennen gibt. Taucht man nun das eine Ende der Röhre in verdünnte Jodkaliumlösung und öffnet den Hahn, so dringt rasch die Lösung in die Röhre ein und füllt sie genau bis zur halben Höhe. Wird sie noch tiefer eingesenkt und auch der zweite Glashahn geöffnet, so strömt der H aus, welcher angezündet verbrennt. Daraus entnehmen wir, dass sich bei der Bildung des Chlorwasserstoffs 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor verbindet.

Fig. 3.

3. Man lasse das durch Elektrolyse der Salzsäure erhaltene Gasgemenge längere Zeit durch eine enge, an einer Stelle in eine dickwandige Kugel auf-

geblasene, Röhre aus starkem Glase streichen, welche an beiden Enden mit Glashähnen versehen ist. Ist das Gasgemenge eine hinreichende Zeit durchgestrichen, so verschliesst man die Hähne und veranlasst die directe Vereinigung der beiden Gase. Dies kann geschehen durch directes Sonnenlicht, oder durch das wirksame Licht, welches durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoffes im Stickstoffoxydgase erzeugt wird. Man hänge die Röhre an einem Stative auf und zünde das in einem Cylinder befindliche Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickstoffoxyd hart daneben an. Die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Taucht man hierauf die Röhre mit einem Ende unter Quecksilber und öffnet den eingetauchten Hahn, so findet man, dass weder Gasblasen aus der Röhre entweichen, noch Quecksilber in die Röhre eindringt. Die Verbindung der Gase ist ohne Ausdehnung oder Zusammenziehung ihres Volums erfolgt. Wird aber die Röhre unter blauer Lackmustinctur geöffnet, so stürzt die Flüssigkeit in die Röhre, wie in einen leeren Raum, und füllt sie ganz an, die Tinctur wird roth gefärbt. Es hat sich Chlorwasserstoff gebildet, welcher vom Wasser absorbirt wurde. Dieser Versuch lehrt, dass sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigt. Dieser Satz kann in folgender Weise graphisch ausgedrückt werden:

H	+	Cl	=	HCl
1 Vol. Wasserstoff	+	1 Vol. Chlor	geben	2 Vol. Chlorwasserstoff
1 Gew.-T.	+	35·5 Gew.-T.	=	36·5 Gew.-T.

Folgerungen.

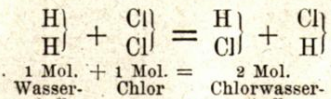
Aus dem Umstande, dass sich alle Gase bei gleichen Druck- und Temperatur-Verhältnissen in gleicher Weise ausdehnen oder zusammenziehen, schliesst man, dass alle Gase in gleichem Volumen eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten (Avogadro).

Somit enthält 1 Vol. Wasserstoff eben so viel Wasserstoffmoleküle, als 1 Vol. Chlor Chlormoleküle enthält.

Würde sich bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor zu Chlorwasserstoff 1 Mol. Wasserstoff mit 1 Mol. Chlor verbinden, so müssten so viel Chlorwasserstoffmoleküle entstehen, als Wasserstoff- oder Chlormoleküle vorhanden sind; d. h. es müsste 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor nur 1 Vol. Chlorwasserstoff geben, was den Versuchen widerspricht. Nachdem aber aus 1 Vol. H und 1 Vol. Cl 2 Vol. HCl entstehen oder aus jedem H-Molekül und Cl-Molekül doppelt so viele HCl-Moleküle entstehen, so kann die Vereinigung der beiden Gase nur in der Weise erfolgen, dass sich jedes H-Mol. und jedes Cl-Mol. in zwei Theile spaltet, und sich jedes halbe Mol. H mit einem halben Mol. Cl verbindet. Somit entstehen doppelt so viele HCl-Mol. als Cl- oder H-Mol. vorhanden sind.

Jedes halbe Molekül Wasserstoff und jedes halbe Molekül Chlor bildet ein Atom. Somit besteht jedes Molekül Wasserstoff oder Chlor aus 2 Atomen, und das Molekül Chlorwasserstoff besteht aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor.

Die Bildung von Chlorwasserstoff kann graphisch in folgender Weise dargestellt werden.



1 Mol. Wasserstoff + 1 Mol. Chlor = 2 Mol. Chlorwasserstoff

1 Mol. Wasserstoff = H_2
1 Mol. Chlor = Cl_2
1 Mol. Chlorwasserstoff = HCl
1 Vol. H = 1
1 Vol. Cl = 35·5, somit
2 Vol. HCl = 36·5 oder
1 Vol. HCl = 18·25, d. h. es ist das Volumgewicht des Chlorwasserstoffs 18·25, was durch Versuche erwiesen ist.

Chloride. Die Chloride werden gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1. Durch directe Einwirkung von Cl, wie bei den meisten Metallen.

$$\underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_3} = \underset{\text{Goldchlorid}}{AuCl_3}$$

2. Durch Ueberleiten eines Chlorstroms über die Oxyde, wodurch Sauerstoff ausgetrieben wird.

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

3. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Carbonate, wobei entweder H, Wasser, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure entsteht.

a) $$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

b) $$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Kupferchlorid}}{CuCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

c) $$\underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe_2O_6H_6} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

d) $$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

e) $$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

4. Durch Einwirkung der Chloride von solchen Metallen, welche zum Cl eine geringe Verwandtschaft haben.

$$\underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{3\,HgCl_2} + \underset{\text{Antimon}}{Sb_2} = \underset{\text{Antimon-chlorid}}{2\,SbCl_3} + \underset{\text{Queck-silber}}{3\,Hg}$$

Die Chloride der Nichtmetalle sind meist flüchtige, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten.

Die Metallchloride sind meist fest, und ausser Silberchlorid und Quecksilberchlorür, die in Wasser gar nicht löslich sind, und Bleichlorid, welches sich im Wasser schwer löst, alle in Wasser löslich.

Reactionen. Freies Chlor, Chlorwasserstoff und alle löslichen Chloride geben mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Grm. Cl erhält man aus 100 Grm. reinem Braunstein?

Antw.: $\underset{87}{MnO_2} + 4\,HCl = MnCl_2 + H_2O + \underset{71}{Cl_2}$.

Aus 87 Braunstein erhält man 71 Cl., daher:

$$\begin{array}{r|l} Cl\ x & 100\,MnO_2 \\ MnO_2\ 87 & 71\,Cl \end{array}$$

$$7100 : 87 = 81{\cdot}6 \text{ Grm. Cl.}$$

2. Welchen Raum nehmen diese 81·6 Grm. Cl bei 20° C. und 730mm Druck im trockenen Zustande ein?

Antw.: 81·6 Cl nehmen bei 0° und 760mm Druck einen Raum von 81·6 : 3·181 (Litergewicht) = 25·6 Lit. ein.

Nach Formel 4. Seite 14 ist:

$$V_t = \frac{25{\cdot}6\,.\,760\,(1 + 0\,003665\,.\,20)}{730} = \frac{25{\cdot}6\,.\,760\,.\,1{\cdot}0733}{730} = 28{\cdot}6 \text{ Lit.}$$

3. Wie viel Grm. NaCl braucht man, um 73 Grm. HCl zu erzeugen?

Antw.: $2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$

aus 2 NaCl erhält man 2 HCl oder
„ NaCl „ „ HCl
„ 58·5 NaCl „ „ 36·6 HCl, daher:

$$\begin{array}{r|l} NaCl\ x & 73\,HCl \\ 36{\cdot}5 & 58{\cdot}5\,NaCl \end{array}$$

$$73 \times 58{\cdot}5 : 36{\cdot}5 = 117 \text{ Grm. NaCl.}$$

4. Welchen Raum nehmen 119·766 Grm. HCl-Gas im feuchten Zustande bei 15° und 742·7mm Druck ein?

Antw.: 119·766 Grm. = 73 Lit. bei 0°.

Nach Formel 6. Seite 14 ist:

$$V_t = \frac{73\,.\,760\,(1 + 0{\cdot}003665\,.\,15)}{742{\cdot}7 - 12{\cdot}7} = \frac{73\,.\,760\,1{\cdot}054975}{730} = 80{\cdot}18 \text{ Liter.}$$

5. Wie viel Grm. NaCl braucht man, um 30 Liter feuchtes Chlorwasserstoffgas bei 20° und 737mm Druck zu erzeugen?

Antw.: Hier ist zuerst das Volum für die Normalverhältnisse zu berechnen.

Nach Formel 5. Seite 14 ist:

$$V_0 = \frac{30\,(737 - 17)}{760\,(1 + 0{\cdot}003665 \cdot 20)} = \frac{30 \cdot 720}{760 \cdot 1{\cdot}0733} = 26{\cdot}48 \text{ Lit. bei } 0^\circ \text{ und } 760\text{mm}$$

26·48 Liter wiegen 26·48 × 1·642 (Litergewicht) = 43·46 Grm.; daher:

NaCl x	43·46 HCl
HCl 36·5	58·5 NaCl

43·46 × 58·5 : 36·5 = 69·1 Grm. NaCl.

6. Wie viel Kg. Kochsalz braucht man, um 50 Kg. 30percentige Salzsäure zu erzeugen, und wie viel Kg Wasser hat man in die Absorptions-Flasche vorzuschlagen?

Antw.:

HCl x	50 Salzs.
Salzs. 100	30 HCl

x = 15 Kg. HCl. In 50 Kg. 30percentiger Salzsäure sind 15 Kg. HCl enthalten. Ferner:

NaCl x	15 HCl
KCl 36·5	58·5 NaCl

58·5 × 15 : 36·5 = 24 Grm. NaCl.

Oder beide Proportionen in Eine vereinigt:

NaCl x	50 Salzs.
Salzs. 100	30 HCl
HCl 36·5	58·5 NaCl

x = 58·5 × 3 × 5 : 36·5 = 24 Grm. NaCl.

50 Kg. 30percentige Salzsäure enthalten 15 Kg. HCl, daher 50 — 15 = 35 Kg. Wasser.

7. Wie viel Grm. wiegen 5 Lit. Cl? (15·905 Grm.)

8. Wie viel Grm. Cl erhält man aus 50 Grm. MnO_2? und welchen Raum nimmt dasselbe bei Normalverhältnissen im trockenen Zustande ein? (40·8 Grm. = 12·8 Lit)

9. Wie viel Grm. MnO_2 braucht man, um 20 Lit. trockenen Cl-Gases zu erzeugen? (78 Grm.)

10. Wie viel Grm. Schwefelsäure sind erforderlich, um 117 Grm NaCl zu zersetzen, wie viel Grm. HCl erhält man daraus, und welchen Raum nimmt derselbe ein bei 747mm Druck, 20° C. im feuchten Zustande? (98 Grm. H_2SO_4 73 Grm. HCl = 44·6 Lit. bei 0_2, 49·8 Lit. bei 20_2.)

11. Wie viel Kg. NaCl und H_2SO_4 braucht man, um 100 Kg. 36percentige Salzsäure zu erzeugen? (58·2 Kg. NaCl und 48·4 Kg. H_2SO_4.)

12. Wie viel Grm. 35percentige Salzsäure sind erforderlich, um 5 Liter trockenen Cl-Gases zu erzeugen? (93·5 Grm.)

Brom. Br.

Molekül = $\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}$; Mol.-Gew. = 160.

Atom = Br; At.-Gew. = 80.

Vol.-Gew. = 80; Dampf-Dichte = 5·5.

Dichte des flüss. Br. = 3·19 (Wasser = 1).

Entdeckt von Balard, 1826, im Wasser des mittelländischen Meeres.

Vorkommen. Selten, in Verbindung mit Natrium und Magnesium in geringer Menge im Meerwasser, einigen Salzsoolen und Mineralwässern.

Gewinnung. Aus den Mutterlaugen des Seesalzes oder der Salzsoolen, indem man den Abdampfrückstand dieser Mutterlaugen, meist $MgBr_2$ enthaltend, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, und die Bromdämpfe in abgekühlten Vorlagen auffängt.

$$\underset{\text{Brom-magn-sium}}{MgBr_2} + \underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{2H_2SO_4} =$$

$$\underset{\text{Magnesium-sulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Mangan-sulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Brom}}{Br_2}$$

Eigenschaften. Dunkelbraunrothe Flüssigkeit von starkem Geruche (daher der Name Brom von $\beta\rho\omega\mu o\varsigma$ = Gestank), scharfem, schrumpfendem Geschmacke, ist 3·19mal schwerer als Wasser, siedet bei 63°, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet schwere braune Dämpfe, welche 5·5mal schwerer als Luft sind. Ein Tropfen Br in einen Glasballon gegossen, füllt in kurzer Zeit denselben mit braunen Dämpfen an. Erstarrt bei niederer Temperatur zu einer krystallinischen bleigrauen Masse. 100 Theile Wasser lösen 32 Theile Br auf. Färbt Stärkekleister orangegelb. Verhält sich sonst ganz wie Chlor, nur sind seine Einwirkungen im allgemeinen schwächer, wird von Chlor aus seinen Verbindungen verdrängt.

Anwendung. In der Medicin und Photographie, sowie zur Erzeugung von Theerfarben.

Bromwasserstoff. HBr = 81.

Darstellung. HBr kann nicht in derselben Weise wie HCl dargestellt werden, weil beim Erhitzen von NaBr mit H_2SO_4 ein Theil des freiwerdenden HBr zerlegt wird, denn es bildet sich: $2HBr + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + Br_2$. Daher wendet man zur Darstellung von HBr Phosphorbromür an, dessen Dämpfe man durch mit Wasser befeuchtete Glassplitter streichen lässt.

$$\underset{\text{Phosphor-bromür}}{2PBr_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Phosphor-trioxyd}}{P_2O_3} + \underset{\text{Brom-wasserstoff}}{6HBr}$$

Eine wässerige Lösung von HBr erhält man, wenn man Br im Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt.

$$\underset{\text{Brom}}{Br_2} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Brom-wasserstoff}}{2HBr} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Den ausgeschiedenen Schwefel entfernt man durch Filtriren.

Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, wird von Wasser in grosser Menge absorbirt und verhält sich ähnlich wie HCl.

Reaction. HBr und die löslichen Bromide geben mit Silbernitrat einen gelblichweissen Niederschlag von Silberbromid, der in Ammoniak schwer löslich ist.

Jod. J.

Molekül $= \left.\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\right\}$; Mol.-Gew. $= 254$.

Atom $= J$; At.-Gew. $= 127$.

Vol.-Gew. $= 127$; Dampfdichte $= 8{\cdot}8$.

Dichte des festen Jod $= 4{\cdot}95$ (Wasser $= 1$).

Wurde von Curtois in Paris 1811 in der Asche der Seepflanzen entdeckt.

Vorkommen. Das Jod ist zwar sehr verbreitet, findet sich jedoch immer nur in verhältnissmässig geringen Mengen vor, stets an Metalle, Natrium, Kalium und Magnesium gebunden; vorzugsweise in Seepflanzen, Seethieren, im Thran der Dorschleber, und in einigen Salzsoolen und Mineralwässern. (Adelheidsquelle.)

Gewinnung. Aus der eingedampften Mutterlauge der Kelp- und Varec Soda (Aschen von Meerespflanzen), welche hauptsächlich Jodnatrium enthält, durch Erhitzen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure.

$2\,NaJ$	+	MnO_2	+	$2\,H_2SO_4$	=		
Jodnatrium	+	Mangansuperoxyd	+	Schwefelsäure	=		
Na_2SO_4	+	$MnSO_4$	+	$2\,H_2O$	+	J_2	
Natriumsulfat	+	Mangansulfat	+	Wasser	+	Jod	

Das Gemenge von Mutterlaugensalzen, Braunstein und Schwefelsäure wird in einer Retorte erhitzt, deren Hals in eine Reihe von ineinander gesteckten birnförmigen Glasballonen gesteckt ist, in denen sich die Joddämpfe zu einer krystallinischen Masse verdichten.

Eigenschaften. Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende Blättchen, welche 4·95mal so schwer als Wasser sind. Ist weich, färbt mit brauner Farbe ab. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei 107°, siedet bei 180° und bildet prachtvoll violette Dämpfe, welche 8·8mal so schwer als Luft sind. (Schwerstes Gas, ἰώδης = veilchenblau.) Der Joddampf besitzt einen chlorähnlichen Geruch, und setzt sich an den kälteren Wänden des Gefässes in Krystallblättchen ab. (Erhitzen von J in einem Kolben.)

Jod ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht mit brauner, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit purpurrother Farbe löslich. Färbt Stärkekleister schon in sehr geringer Menge intensiv blau, diese Färbung verschwindet beim Kochen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Wirkt auf den Organismus zerstörend und als ein heftiges Gift. Sonstiges Verhalten wie Br, nur schwächer.

Anwendung. In der Medicin als Heilmittel bei Drüsenkrankheiten und in der Photographie.

Jodwasserstoff. HJ.

Darstellung. Aehnlich wie bei HBr. Phosphorjodürdämpfe werden über Glassplitter, die mit Wasser befeuchtet sind, geleitet.

$$\underset{\text{Phosphorjodür}}{2PJ_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Phosphortrioxyd}}{P_2O_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{6HJ}$$

Eine wässerige Lösung von HJ erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Jod vertheilt ist.

$$\underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2HJ} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Eigenschaften. Wie bei HBr. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft bald braun, indem J ausgeschieden wird, welches sich in der Säure auflöst.

Reactionen. Jodwasserstoff und die löslichen Jodide geben mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag von Silberjodid, welcher in Ammoniak fast unlöslich ist. Jod wird aus seinen Verbindungen durch Cl und Br ausgeschieden. Giesst man daher eine Lösung eines Jodides zu Stärkekleister und setzt etwas Chlorwasser zu, so färbt sich der Stärkekleister intensiv blau, setzt man aber eine zu grosse Menge Chlorwassser zu, so verschwindet die Färbung wieder. Wird die Lösung einer Jodverbindung mit Schwefelkohlenstoff gemischt und Chlorwasser oder auch nur Dämpfe von rauchender Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich der Schwefel-Kohlenstoff intensiv purpurroth.

Fluor. Fl.

Molekül $= \left.\begin{matrix}Fl\\Fl\end{matrix}\right\}$; Mol.-Gew. $= 38$.

Atom $=$ Fl; Atom-Gewicht $= 19$.

Vol.-Gew. u. Dichte unbekannt.

Die Flusssäure wurde schon 1670 von Schwanhart in Nürnberg zum Glasätzen verwendet, ihre Zusammensetzung aber wurde erst von Gay Lüssac und Thenard ermittelt.

Vorkommen. Das Fluor findet sich besonders mit Calcium, als Calciumfluorid im Flussspath und als Aluminiumnatriumfluorid im Kryolith vor. Ist in kleiner Menge sehr verbreitet, findet sich in den Knochen der Säugethiere. Seine Darstellung ist schwierig, da es Metalle und Glas heftig angreift, daher seine Eigenschaften wenig gekannt sind.

Fluorwasserstoff. HFl.

Flusssäure.

Darstellung. Dureh mässiges Erhitzen von Flussspathpulver mit Schwefelsäure in einem Platin- oder Bleigefässe.

$$\underset{\substack{\text{Flussspath}\\(\text{Calciumfluorid})}}{CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{2HFl}$$

Eigenschaften. Fluorwasserstoff bildet ein farbloses, stark rauchendes, leicht condensirbares Gas von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke, wirkt eingeathmet sehr schädlich und erzeugt auf der Haut schmerzhafte Entzündungen. Von Wasser wird HFl sehr begierig absorbirt und bildet dann die wässerige Flusssäure. Fluorwasserstoff greift Glas an, indem er mit der Kieselsäure desselben eine flüchtige Verbindung bildet.

$$\underset{\text{Kieselsäure}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorwasserst.}}{4\,HFl} = \underset{\text{Silicumfluorid}}{SiFl_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Die wässerige Lösung muss daher in Platin-, Blei- oder Guttaperchagefässen aufbewahrt werden, denn Glas- und alle anderen Gefässe werden davon angegriffen.

Anwendung. Zum Aetzen von Schrift und Zeichnungen auf Glas und zum Aufschliessen von kieselsauren Verbindungen in der analytischen Chemie.

Um Glas zu ätzen überzieht man dasselbe erst mit einer Schichte Wachs und gravirt dann die Schrift oder Zeichnung in das Wachs, so dass die zu ätzenden Glasstellen blossgelegt werden. Das so vorbereitete Glas setzt man nun den Dämpfen von HFl aus, oder übergiesst es mit wässeriger Flusssäure. Im ersteren Falle werden die geätzten Stellen matt, im letzteren glatt.

Reactionen. Die löslichen Fluoride geben mit Bariumchlorid einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst. Erwärmt man ein Fluorid mit Schwefelsäure in einem Probirgläschen, so wird dieses an jenen Stellen geätzt, die mit dem Gemisch in Berührung waren.

Recapitulation.

Die vier vorausgehenden Elemente Cl, Br, J und Fl bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich ausserordentlich ähnlich verhalten. Mit H verbinden sie sich leicht und direct in dem Verhältniss von Atom zu Atom, im gasförmigen Zustande von Volum zu Volum. Diese Verbindungen treten ohne Condensation des Volums ein, und die entstehenden Körper schmecken sauer, röthen Lackmustinctur und sind starke Säuren. Man nennt sie Wasserstoffsäuren. Sie sind sämmtlich gasförmig, condensirbar, rauchen an der Luft, sind sämmtlich im Wasser löslich und entstehen durch ähnliche Reactionen.

Alle vier Elemente verbinden sich directe mit Metallen zu Salzen. Man nennt sie daher Salzbildner oder Halogene. Ihre Salze heissen Haloidsalze.

In den Verbindungen mit H und den Metallen zeigt sich eine Steigerung der Kraft, mit welcher der H oder das Metall festgehalten wird. Die Jodverbindungen werden durch Cl und Br, die Bromverbindungen durch Cl zersetzt.

Fl ist durch besondere Eigenthümlichkeiten von den übrigen Gliedern der Gruppe getrennt, während Cl, Br und J eng mit einander verknüpft sind und eine entschiedene Abstufung in ihren Eigenschaften darbieten:

	Cl	Br	J
Aggregatzustand bei gew. Temperatur	gasförmig	flüssig	fest
Farbe als Gas	gelbgrün,	braunroth,	violett
Farbe flüssig	gelb,	dunkelbraunroth	schwarzgrau
Siedepunkt	—40°	+ 63°	180°
Atomgewicht	35·5	80	127

Das Atomgewicht des Broms ist nahezu das Mittel von denen von Cl und J.

$\frac{35{\cdot}5 + 127}{2} = 81{\cdot}25$, und in allen seinen Eigenschaften steht es zwischen Cl und J.

Typus Wasserstoff $= \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$.

Bei der Bildung von HCl aus H und Cl hat man gesehen, dass in jedem Molekül Wasserstoff $= \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ein Atom H durch ein Atom Cl vertreten wurde, indem sich aus jedem Molekül Wasserstoff ein Molekül Chlorwasserstoff $= \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$ bildete. Es kann daher ein Molekül Chlorwasserstoff als 1 Molekül Wasserstoff angesehen werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Cl ersetzt ist. Ebenso kann HBr, HJ, HFl als je ein Molekül Wasserstoff angesehen werden, worin 1 Atom H durch Br, J oder Fl ersetzt ist.

Diese Säuren tauschen ihren Wasserstoff gerne gegen Metalle aus und es entstehen Haloidsalze, wie: NaCl, KBr, AgJ, NaFl. Diese Salze können demnach betrachtet werden als ein Molekül Wasserstoff, worin 1 Atom H durch Metall, das andere durch ein Halogen ersetzt ist.

Es kann somit das Wasserstoffmolekül $= \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ als eine Grundform oder ein Typus angesehen werden, wornach die Wasserstoffsäuren und die Haloidsalze gebildet sind.

Man schreibt daher diese Verbindungen in der Typenform:

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} H \\ Fl \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} Na \\ Fl \end{matrix}\right\}$$

Gleichzeitig ersieht man, dass die eben genannten Elemente sich stets nur in der Weise mit einander verbinden, dass nur 1 Atom des einen 1 Atom des anderen Elementes bindet. 1 Atom H bindet immer

nur 1 Atom Cl, Br, J oder Fl, sowie 1 Atom Cl, Br, J oder Fl stets nur 1 Atom von K, Na oder Ag zu binden im Stande ist. Ihre atombindende Kraft ist = 1. Die Grösse der chemischen Kraft, welche 1 Atom Wasserstoff festhalten kann, nennt man eine Verbindungseinheit. Elemente, deren chemische Kraft eine Verbindungseinheit beträgt, heissen einwerthige oder einatomige Elemente. Somit sind der Wasserstoff, die Halogene, sowie einige Metalle, wie K, Na, Li, Ag, einwerthige Elemente.

Der Typus Wasserstoff ist gleichzeitig die Grundform für die Verbindungen der einwerthigen Elemente untereinander.

3. Sauerstoffgruppe.

Zweiwerthige Metalloide.

Sauerstoff, Oxygenium. O.

Molekül $= \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}$; Mol. Gew. $= 32$

Atom $= O$; At.-Gew. $= 16$

Vol.-Gew. $= 16$; Dichte $= 1{\cdot}1056$.

Der Sauerstoff wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priestley als Bestandtheil der atmosphärischen Luft entdeckt und vom ersteren aus Braunstein, vom letzteren aus Quecksilberoxyd dargestellt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprocess. Galt früher als permanentes Gas, wurde aber 1877 von Pictet und Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft, von welcher er $^1/_5$ ihres Volumens ausmacht, ausserdem aber gebunden im Wasser, welches $^8/_9$ seines Gewichtes Sauerstoff enthält, ferner in fast allen unorganischen und organischen Körpern. Man nimmt an, dass $^1/_2$ der gesammten Erdmasse aus Sauerstoff besteht.

Darstellung. Der Sauerstoff kann dargestellt werden: aus den Oxyden der edlen Metalle, aus Superoxyden, aus sauerstoffreichen Salzen und aus der Luft.

1. Durch Erhitzen von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd findet eine Spaltung in Metall und Sauerstoff statt. Erhitzt man Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasretorte zur dunklen Rothglühhitze, so entweicht Sauerstoff und Quecksilber, welches sich aber im Retortenhals wieder verdichtet.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

2. Erhitzt man **Mangansuperoxyd** oder **Braunstein** in einer eisernen Retorte zur Glühhitze, so entweicht $^1/_3$ des vorhandenen Sauerstoffes.

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{3\,MnO_2} = \underset{\text{Mangan-oxyduloxyd}}{Mn_3O_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

3. Wird **Braunstein** mit **Schwefelsäure** erhitzt, so erhält man die Hälfte des darin enthaltenen Sauerstoffes.

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + H_2O$$

4. Die beste und bequemste Darstellung für Versuche ist die aus **Kaliumchlorat**. Man erhitzt dieses Salz in einer Retorte, wobei es in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt.

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3}$$

Anfangs geht die Sauerstoffentwicklung sehr langsam vor sich, gegen Ende aber entwickelt sich derselbe so stürmisch, dass häufig die Retorte in Trümmer geht. Um dieses zu vermeiden, mischt man das Kaliumchlorat zur Hälfte mit gepulvertem Braunstein, Eisenoxyd oder Kupferoxyd. Dadurch wird die Gasentwicklung rascher und gleichmässiger und findet bei geringerer Temperatur statt.

5. Aus der **Luft**. Erhitzt man in weiten Röhren ein Gemenge von Braunstein und Aetznatron (Natriumhydroxyd) auf 450° und leitet gleichzeitig einen Luftstrom darüber, so bildet sich durch den O der Luft Natriummanganat und Wasser.

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natrium-manganat}}{Na_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Leitet man nun Wasserdampf über das Natriummanganat, so wird dieses in Mangansuperoxyd, Natriumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt.

$$\underset{\text{Natrium-manganat}}{Na_2MnO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Dieses kann nun beliebig wiederholt werden, wodurch man den O aus der Luft isolirt und den Stickstoff entfernt.

Experimente mit Sauerstoff. 1. Man füllt zwei Cylinder in der pneumatischen Wanne mit Sauerstoff, in den einen taucht man einen glimmenden Holzspahn, er entzündet sich und brennt lebhaft weiter. In den andern taucht man ein glimmendes Wachskerzchen, es entzündet sich ebenfalls. (Unterhält das Brennen.)

2. Vier Glaskolben à 2 Liter Inhalt und eine gleich grosse Flasche werden mit Sauerstoff in der Weise gefüllt, dass man das Gasentwicklungsrohr in das offene Gefäss bis auf den Boden gehen lässt. Der Sauerstoff verdrängt die Luft und füllt das Gefäss allmählig an, welches man wegnimmt, wenn ein glimmender Holzspahn am Halse desselben sich entzündet. (Sauerstoff ist schwerer als die Luft.)

3. In einen dieser Kolben senkt man ein an einem Drahte befestigtes Stückchen Kohle, welches man früher an der Lampe zum Glühen bringt. Die Kohle brennt in O lebhaft unter Funkensprühen fort, und verbrennt zu Kohlensäure. Kalkwasser, in den Kolben gegossen, wird getrübt.

4. Ein Stückchen Schwefel wird in einem Löffelchen entzündet und dann in den zweiten Kolben gesenkt. Er verbrennt mit prachtvoll azurblauem Lichte zu Schwefeldioxyd. Blaue Lackmustinctur, in den Kolben gegossen, wird geröthet.

5. Ein Stückchen gut abgetrockneter Phosphor wird in einem Löffel mit einem warmen Glasstabe angezündet und in den dritten Kolben gesenkt. Er verbrennt mit blendendem Lichtglanze zu Phosphorpentoxyd, welches sich an den Wänden als weisses zerfliessliches Pulver ansetzt. Blaue Lackmustinctur wird dadurch ebenfalls geröthet.

6. In den vierten Kolben senkt man ein mit Magnesiumdraht umwickeltes Stückchen Kohle, nachdem man ein vorspringendes Stückchen Magnesium an einer Weingeistlampe entzündet hat. Das Magnesium verbrennt mit prachtvoll weissem Lichte zu einem weissen Pulver, Magnesiumoxyd, welches rothe Lackmustinctur blau färbt.

7. In die mit Sauerstoff gefüllte Flasche, auf deren Boden man etwas Wasser gibt, steckt man eine spiralig gewundene Stahlfeder, die man mit Hilfe eines Zündschwammes entzündet. Die Stahlfeder verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd, welches schmilzt und glühend im Wasser untersinkt und sich noch häufig in das Glas einschmilzt.

Zur Ansammlung grösserer Mengen Sauerstoffs für verschiedene Versuche bedient man sich zweckmässig des in Fig. 4 abgebildeten Gasbehälters oder Gasometers.

8. Lässt man aus diesem O in eine Weingeistflamme strömen, so wird diese dadurch so heiss, dass eine hineingehaltene Stricknadel schmilzt und unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt.

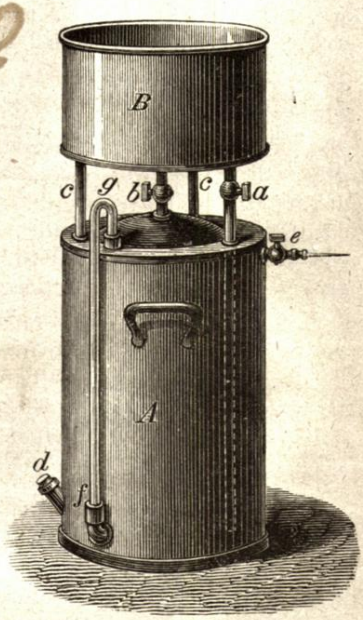


Fig. 4.

9. Lässt man Sauerstoff aus dem Gasbehälter durch eine rechtwinkelig aufwärts gebogene Röhre strömen, stellt darüber einen mit H gefüllten Cylinder, die offene Seite nach unten gekehrt, zündet dann den H an und senkt den Cylinder über die Röhre herab, so beobachtet man an der Ausströmungsstelle des O eine Flamme. (Der Sauerstoff brennt im Wasserstoffgase.)

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, etwas schwerer als die Luft. Dichte = 1·1056. 1 Liter O wiegt 1·4336 Grm. Wird bei — 140° und einem Drucke von 470 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, wobei der Druck auf 350 Atmosphären zurückgeht. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Ist selbst nicht brennbar (nur im H), unterhält aber das Brennen. Brennbare Körper verbrennen im Sauerstoff mit

erhöhtem Glanze, mit stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung und in kürzerer Zeit, als in der Luft. Er unterhält das Athmen, und ist zum Leben der Thiere unbedingt nöthig.

Von Wasser wird er in geringer Menge absorbirt. 1 Vol. Wasser absorbirt 0·03 Vol. O, eine für die im Wasser lebenden Thiere ausreichende Menge.

Der Sauerstoff verbindet sich mit allen Elementen (Fluor ausgenommen), ebenso mit vielen Verbindungen. Den Vorgang, bei welchem eine Vereinigung der Körper mit Sauerstoff stattfindet, nennt man Oxydiren, Oxydation, die entstandene Verbindung Oxyd. Viele Oxyde schmecken sauer und röthen Lackmustinctur, solche heissen saure Oxyde (deshalb der Name Oxygen = Säurebildner); andere Oxyde haben einen laugenhaften Geschmack und färben rothe Lackmustinctur blau, diese heissen basische Oxyde; einige verändern die Lackmustinctur nicht und sind geschmacklos, das sind indifferente Oxyde. (Wasser, Kohlenoxyd.) Ist die Oxydation von einer Wärme- und Lichtentwicklung begleitet, so heisst sie eine Verbrennung. Die Wärmeentwicklung ist eine Folge der chemischen Vereinigung zweier Körper und findet auch bei der langsamen Oxydation statt (stille Verbrennung, Verwesung), nur ist wegen der langen Zeit, auf welche die Wärmeentwicklung vertheilt ist, eine Temperaturerhöhung kaum bemerkbar.

Wird einem Oxyde der Sauerstoff ganz oder theilweise entzogen, so heisst dieser Vorgang Desoxydation oder Reduction, Desoxydiren oder Reduciren.

Die Körper, welche im Stande sind, den Oxyden mit Leichtigkeit den O zu entziehen, heissen Reductionsmittel; die geeignetsten sind: Kohlenstoff und Wasserstoff.

Activer Sauerstoff, Ozon.

Molekül $= \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} O$; Mol.-Gew. $= 48$;

Volumgewicht $= 24$.

Wurde 1840 von Schönbein entdeckt.

Vorkommen. Fast überall in geringer Menge in der Luft, namentlich auf Wiesen, in Nadelholzwäldern, in Gebirgsgegenden, an Gewässern, vorzüglich auf dem Meere.

Bildung. Das Ozon bildet sich auf sehr verschiedene Weise, namentlich bei der Elektrolyse des Wassers, wenn der elektrische Funke durch die Luft schlägt, wie beim Blitz, oder wenn ein elektrischer Strom von starker Spannung ohne Funken mittelst eines Inductionsapparates durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft geht, bei der langsamen Verbrennung oder Oxydation des Phosphors, der

ätherischen Oele und vieler anderer organischer Körper, bei Verdunstung des Wassers unter Einwirkung des Sonnenlichtes, bei der Verdichtung der Wasserdünste in der Luft zu Nebel, Thau, Regen oder Schnee.

Bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff findet immer eine Volumverminderung von 3 : 2 statt, daher die Ozonbildung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$\overset{O}{\underset{O}{|}} + \overset{O}{\underset{O}{|}} + \overset{O}{\underset{O}{|}} = \overset{O}{\underset{O}{|}}O + \overset{O}{\underset{O}{|}}O$$

3 Moleküle Sauerstoff = 2 Moleküle Ozon.

Darstellung und Experimente. 1. Eine grosse, etwa 10 Liter haltende Flasche, wird erst mit warmem Wasser ausgeschwenkt, um sie etwas anzuwärmen, dann bringt man auf den Boden ein blankes Stück Phosphor mit so viel Wasser, dass derselbe nur zur Hälfte bedeckt wird, und verschliesst die Flasche lose mit einem Kork. Bei der nun stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter Luft bildet sich Ozon, das sich nach einiger Zeit durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen gibt.

Bringt man nun in diese mit ozonisirter Luft gefüllte Flasche an einem Drahte einen Papierstreifen, der mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister bestrichen ist, so färbt sich der Streifen in kurzer Zeit blau. Das Ozon zersetzt nämlich das Jodkalium, indem es sich mit K verbindet und das J frei macht, welches Stärkekleister bläut.

$$2KJ + \overset{O}{\underset{O}{|}}O = K_2O + O_2 + J_2$$

Jodkalium + Ozon = Kaliumoxyd + Sauerstoff + Jod

Solche Papierstreifen werden auch zur Bestimmung des relativen Ozongehaltes der Luft benützt. Schönbeins Ozonometer.

2. Taucht man in ozonisirte Luft Papierstreifen mit einer Lösung von Mangansulfat oder von basischem Bleiacetat getränkt, so werden diese braun von gebildeten Superoxyden. Ein von Schwefelblei geschwärzter Papierstreifen wird weiss, da sich aus dem Schwefelblei Bleisulfat bildet. Ein mit alkoholischer Lösung von Guajaktinctur getränkter Streifen wird blau.

3. Leitet man Luft oder Sauerstoff durch eine Glasröhre, durch welche gleichzeitig ein starker Inductionsstrom ohne Funken hindurchgeht, so bildet sich eine reichliche Menge Ozon.

4. Bringt man bei der Elektrolyse des Wassers an den positven Pol, wo der Sauerstoff zum Theil als Ozon auftritt, ein blankes Silberblech, so wird dieses in kurzer Zeit schwarz von gebildetem Silbersuperoxyd.

5. Trägt man in concentrirte Schwefelsäure, in einem Kolben, unter Abkühlen Kaliumpermanganat oder Baryumsuperoxyd ein, so entwickelt sich ebenfalls Ozon, was sowohl durch den Geruch als durch obige Reactionen erkannt werden kann.

6. Setzt man in einer geräumigen Flasche etwas Terpentinöl unter öfterem Umschütteln einige Tage dem Sonnenlichte aus, so bildet sich Ozon, dieses wird aber vom Terpentinöl absorbirt und festgehalten. (Ozonträger.)

Löst man nun zwei oder drei Tropfen dieses ozonisirten Terpentinöls in etwas Guajaktinctur, so bläut sich dieselbe nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Blutzellen oder Eisenvitriollösung zusetzt. (Ozonüberträger.)

Desgleichen wird Indigolösung durch ozonisirtes Terpentinöl nur sehr langsam gebleicht, augenblicklich aber auf Zusatz eines der genannten Ozonüberträger.

Eigenschaften. Das Ozon ist verdichteter Sauerstoff, 3 Vol. Sauerstoff bilden 2 Vol. Ozon. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, woher sein Name (ὄζω = ich rieche). Ozon ist ein kräftiges Oxydationsmittel, wirkt viel energischer als gewöhnlicher O, daher nennt man es auch activen Sauerstoff. Das Ozon ist ein sogenannter allotropischer Zustand des Sauerstoffs. Es verwandelt Metalle, selbst Silber in Oxyde, diese in Superoxyde, bleicht Pflanzenfarbstoffe, zerstört Fäulnissgeruch und Miasmen, wirkt heftig auf die Athmungsorgane ein. Bei 230° wird es wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt.

Reines Ozon kann man nicht darstellen, es lässt sich nur Sauerstoff mit höchstens 5% Ozongehalt erhalten.

Seine kräftig oxydirenden Eigenschaften verdankt es der Leichtigkeit, womit ein Molekül Ozon $= \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} O$ das dritte Atom Sauerstoff abgibt.

Es spielt in der Luft eine wichtige Rolle, indem es dieselbe von den Miasmen und Fäulnissgerüchen reinigt. In grossen Städten ist wegen des grossen Verbrauchs wenig Ozon zu finden.

Die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde werden gewöhnlich dargestellt:

1. Durch directe Oxydation beim Erhitzen oder durch Verbrennung.
2. Durch indirecte Oxydation, mittels eines sauerstoffreichen Körpers, wie Salpetersäure oder salpetersaure und chlorsaure Salze.
3. Durch Glühen eines Hydroxydes oder eines Carbonats oder Nitrats.
4. Durch Ausscheidung eines Oxyds aus einem Salze durch ein stärkeres anderes basisches Oxyd.

Die Oxyde der Nichtmetalle sind entweder gasförmig oder fest, und gehören meist zu den sauren Oxyden.

Die Metalloxyde sind ausnahmslos feste Körper und meist basische Oxyde. Sie sind im Wasser entweder ganz unlöslich oder sie werden nur unter Ueberführung in Hydroxyde vom Wasser gelöst. Alle Metalloxyde, welche in der Hitze nicht zersetzt werden, sind schmelzbar (mit Ausnahme des Calciumoxydes).

Je nach der Menge Sauerstoff, welchen die Oxyde enthalten, nennt man sie: Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd, Superoxyd.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Knallgas.

Bei der Elektrolyse des Wassers (Seite 9) hat sich gezeigt, dass dasselbe in 2 Vol. H und 1 Vol. O zerfällt. Mischt man nun beide Gase in diesem Verhältnisse miteinander, so erhält man das Knallgas.

Experimente mit Knallgas. 1. 2 Cylinder mit H gefüllt werden unter eine mit Wasser gefüllte und oben mit einem Messinghahn versehene Glasglocke gebracht, und hierauf 1 Cylinder voll O zugegeben. Auf dem Hahn der Glocke schraubt man eine ebenfalls mit einem Hahn verschliessbare Gummi- oder Thierblase und füllt das Gasgemisch in die Blase über. Taucht man nun das Ausströmungsrohr dieser Blase in eine concentrirte Seifenlösung, welche sich in einem Schälchen befindet, öffnet den Hahn und drückt die Blase etwas zusammen, so bildet sich ein grobblasiger Seifenschaum. Berührt man nun diesen Schaum, nachdem man den Hahn geschlossen und die Blase entfernt hat, mit einem brennenden Kerzchen, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser unter Feuererscheinung und mit betäubendem Knall.

2. Man erzeugt mit Hilfe eines an das Ausströmungsrohr der Blase angesetzten Strohhalms, den man in die Seifenlösung eintaucht, Seifenblasen mit Knallgas gefüllt, welche schnell in der Luft emporsteigen; lässt man sie durch einen Gehilfen mit einem an einer Stange befestigten Wachslichte anzünden, so explodiren dieselben in der Luft. (Dieser Versuch gelingt nur, wenn man zur Seifenlösung Glycerin setzt.)

Die Explosion desselben entsteht dadurch, dass bei Vereinigung der beiden Gase zu Wasser eine sehr hohe Temperatur entsteht, wodurch der entstandene Wasserdampf so ausgedehnt wird, dass er ein weit grösseres Volumen einnimmt, als beide Gase vor der Vereinigung. Der entstandene Wasserdampf kühlt sich schnell ab, wird tropfbar flüssiges Wasser, dadurch entsteht ein luftleerer Raum, in welchen die äussere Luft mit grosser Heftigkeit stürzt.

Bei der Verbrennung des Knallgases entsteht die grösste Hitze, welche man überhaupt erzeugen kann. Zu diesem Behufe leitet man in eine Wasserstoffflamme jene Menge Sauerstoff, welche zur Wasserbildung erforderlich ist (auf 2 Vol. H 1 Vol. O); man erhält so die Knallgasflamme, auch Knallgasgebläse genannt.

3. Zur Herstellung einer solchen nimmt man zwei Gasometer, deren einer mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff gefüllt ist. Zur Ausströmung der beiden Gase bedient man sich des Daniell'schen Hahns, dessen Einrichtung aus Fig. 5 ersichtlich ist. Es sind zwei concentrische Röhren; durch

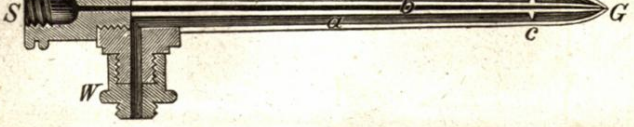


Fig. 5.

die weitere lässt man erst den Wasserstoff ausströmen und zündet ihn an, dann leitet man durch die engere Röhre Sauerstoff und regulirt die Zuströmung desselben so, dass die Flamme am kleinsten wird. Da sich die Gase in dieser Röhre selbst nicht mischen, sondern erst unmittelbar bei ihrem Austritte zusammentreffen, ist eine Explosion unmöglich.

4. Hält man nun in diese Flamme etwas Pfeifenthon, so schmilzt er, Stahl- oder Eisendraht schmilzt unter Funkensprühen. Ein dicker Platindraht schmilzt wie Wachs, verflüchtigt sich unter Funkensprühen und die Flamme färbt sich grün.

5. Leitet man die Flamme auf ein Kalkstück, so kommt dasselbe in eine solche Weissgluth, dass es einen blendenden Lichtglanz verbreitet, und zwar so intensiv, dass eine Kerzenflamme als Schatten an einer weissen, vom Kalklichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man nennt dieses Licht das Drummond'sche Kalklicht, und benützt es als Signallicht auf Leuchtthürmen, zur Beleuchtung der Nebelbilderapparate und des Sonnenmikroskops, statt des Sonnenlichtes.

Wasser, Wasserstoffoxyd = H_2O.

Mol Gew. = 18;
Vol.-Gew. = 9;
Dampfdichte = 0·623 (Luft = 1);
Dichte des flüssigen Wassers = 1.

Vorkommen. Gasförmig als Wasserdunst in der Luft, flüssig als Nebel, Wolken, Regen, Thau, Quell-, Brunnen-, Fluss-, Mineral- und Meerwasser, fest als Reif, Hagel, Schnee und Eis, dann in Verbindungen als Hydrat- und Krystallwasser.

Bildung. Durch Verbrennung von Wasserstoff, oder durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde.

Darstellung. Chemisch reines Wasser stellt man durch Destillation des in der Natur vorkommenden, stets mineralische Stoffe enthaltenden Wassers dar, wobei die gasförmigen Stoffe entweichen und die festen Substanzen als nicht flüchtig zurückbleiben.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist geruch-, geschmack- und farblos, in dickeren Schichten hat es eine blaugrüne Farbe. Es gefriert bei 0° und bildet hexagonale Krystalle (Schneesternchen). Bei 100° und Normal-Luftdruck siedet es, d. h. es verdampft auch im Innern, wodurch ein Aufwallen von den entweichenden Dampfblasen entsteht; an der Oberfläche verdunstet es bei jeder Temperatur. Bei 4° C. hat es seine grösste Dichte, und diese wird als 1 angenommen zum Vergleich mit flüssigen und festen Körpern. 1 C. C. Wasser von 4° wiegt 1 Gramm. Es ist im Zustande seiner grössten Dichte 770mal schwerer als die Luft. Der Wasserdampf nimmt einen 1700mal so grossen Raum ein, als die gleiche Gewichtsmenge flüssigen Wassers. Das Vol.-Gew. des Wasserdampfes ist = 9, seine Dichte = 0·623; 1 Liter Wasserdampf wiegt 0·8064 Grm.

Beim Gefrieren dehnt sich das Wasser um $^1/_{10}$ seines Volumens aus, daher das Eis nur eine Dichte von 0·92 hat, somit leichter als Wasser ist, und auf dem Wasser schwimmt, indem $^1/_{10}$ aus demselben herausragt und $^9/_{10}$ unter Wasser getaucht sind. (Bildung der Eisdecke auf stehenden Gewässern, Zertrümmerung der Gesteine durch Frost.)

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für die verschiedensten festen Körper und viele Gase. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist daher niemals ganz rein, sondern enthält mehr oder weniger gasförmige und feste Substanzen aufgelöst. Am reinsten ist das Schneewasser.

Schon das Regenwasser absorbirt Gase aus der Luft, wie Sauerstoff und Kohlensäure. Dringt es nun in die Dammerde und in den darunter befindlichen Boden ein, so nimmt es neuerdings Kohlensäure auf, und löst dann gewisse fast überall vorhandene Substanzen, wie: Chlornatrium, Gips an und für sich schon auf, andere aber löst es durch Vermittlung der Kohlensäure auf, wie: Calcium- und Magnesiumcarbonat, indem sich lösliche Bicarbonate bilden.

Kommt es dann als Quellwasser zu Tage, so enthält es mannigfache Salze gelöst. Fast in jedem Quell- oder Brunnenwasser sind vorhanden:

Kohlensäure,
Calciumcarbonat,
Magnesiumcarbonat,
Calciumsulfat,
Kaliumsulfat,
Natriumchlorid,
organische Substanz.

Eine gewisse Menge gasförmiger, namentlich Kohlensäure, und fester Substanzen, 100—300 Milligramm im Liter, sind für ein gutes Trinkwasser nothwendig. Die Kohlensäure verschafft ihm den erfrischenden Geschmack, und die gelösten Salze befördern die Verdauung und liefern die für die Knochenbildung nöthigen mineralischen Stoffe. Ein gutes Trinkwasser soll eine Temperatur von 7—10° C. haben.

Das als Trinkwasser benützte Grundwasser grösserer Städte enthält meistens eine viel grössere Menge von obigen Salzen, 500 bis 1500 Milligramm im Liter, darunter schädliche Substanzen, wie salpetersaure Salze, Ammoniak und organische Stoffe, herrührend von den sich zersetzenden thierischen Verunreinigungen des Bodens. Solche Wässer haben nicht selten eine gelbliche Farbe, sind trübe, haben einen salpeterähnlichen Geschmack, und sind ungesund. Durch Kohle filtrirt, kann ein unreines Wasser theilweise gereinigt werden, namentlich von färbenden und riechenden Substanzen.

Wasser, welches keine oder nur kleine Mengen von Calciumsalzen enthält, löst Seife ohne Trübung und Zersetzung auf, und da sich in solchem Wasser Hülsenfrüchte leicht weich kochen lassen, so nennt man es weiches Wasser, wie Regen- und Flusswasser.

Wasser dagegen, welches wegen seines Kalkgehaltes die Seife zersetzt und in Flocken absetzt, und die Hülsenfrüchte mit einer Kalkkruste überzieht, so dass sie sich nicht weich kochen, nennt man

hartes Wasser, wie die meisten Quell- und Brunnenwässer. Dieses wird jedoch durch längeres Stehen oder Kochen wieder weich, indem sich unter Entweichung der Kohlensäure das Calciumcarbonat wieder ausscheidet; im letzteren Falle als Schlamm- oder Kruste an den Wänden der Pfannen oder Kessel und bildet dann den Pfannen- oder Kesselstein.

Hartes Wasser kann für viele häusliche und gewerbliche Zwecke, wie zum Waschen, Bierbrauen, in der Färberei und zum Speisen der Dampfkessel nicht verwendet werden. Im letzteren Falle veranlasst es durch Bildung des Kesselsteines eine schnellere Zerstörung der Kesselwände.

Um die Härte eines Wassers zu prüfen, bedient man sich einer weingeistigen Seifenlösung. Dieses Verfahren beruht darauf, dass reines Wasser mit einer Seifenlösung geschüttelt, klar bleibt und einen längere Zeit bleibenden Schaum bildet, während im harten Wasser ein flockiger Niederschlag von Kalkseife entsteht, und erst nach Zusatz einer grösseren Menge Seifenlösung ein bleibender Schaum sich bildet. Aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung schliesst man auf die im Wasser vorhandene Menge seifenzersetzender Substanzen, oder was dasselbe ist, auf seine Härte.

Enthält ein Quellwasser nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen auch andere seltenere in merklichen Mengen gelöst oder die gewöhnlichen in besonders grosser Menge, so heisst es Mineralwasser, und wird es zu Zwecken der Gesundheitspflege verwendet, Gesundbrunnen oder Heilquelle.

Man unterscheidet:

Säuerlinge oder Sauerbrunnen, wenn sie viel freie Kohlensäure enthalten und säuerlich schmecken. Diese enthalten häufig eine grössere Menge Natriumcarbonat (Natronsäuerlinge), oder Eisencarbonat (Eisensäuerlinge, Stahlquellen).

Soolquellen oder Salzsoolen, wenn sie eine grössere Menge Chlornatrium enthalten und salzig schmecken.

Bitterwässer, wenn sie Magnesiumsulfat (Bittersalz), Magnesiumchlorid und Natriumsulfat enthalten und bitter schmecken.

Schwefelquellen, wenn sie durch einen Gehalt von Schwefelwasserstoff charakterisirt sind.

Thermen nennt man Quellen, deren Temperatur höher ist, als die mittlere Jahrestemperatur des Ortes.

Das Meerwasser enthält 3—4% Salze aufgelöst, namentlich Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Natrium- und Magnesiumsulfat, Jod- und Bromverbindungen, und hat einen unangenehmen, salzigen Geschmack.

Verbindungen des Wassers. Das Wasser verbindet sich mit vielen Körpern in verschiedenen Verhältnissen.

Hiebei können zweierlei Fälle eintreten.

Entweder tritt das Wasser unter Zersetzung in das Molekül einer Verbindung, so dass seine Elemente einen integrirenden Theil des zusammengesetzten Moleküls bilden. In diesem Falle nennt man es Constitutionswasser. Verbindet sich nämlich Wasser mit einem sauren Oxyd, so entsteht eine Säure, verbindet sich Wasser mit einem basischen Oxyd, so entsteht eine Base. Z. B.

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{SO_3} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd (Base)}}{Ca(OH)_2}$$

Hier bilden die Elemente des Wassers einen integrirenden Theil des Moleküls.

Oder das Wasser tritt unmittelbar in die Verbindung und besteht in derselben selbstständig als Wasser, indem die Wassermoleküle dem Molekül der Verbindung nur äusserlich hinzugefügt sind. In diesem Falle nennt man es Hydratwasser oder Krystallwasser. Das Hydratwasser kommt meist mit Säuren in Verbindung vor, das Krystallwasser in krystallisirten Salzen, in denen es die Krystallgestalt bedingt. Letzteres wird in den Formeln häufig mit aq bezeichnet. Z. B.

$H_2SO_4 + H_2O$ = Schwefelsäurehydrat.

$Na_2CO_3 + 10\,aq$ = krystallisirtes Natriumcarbonat mit 10 Mol. Krystallwasser.

$FeSO_4 + 7\,aq.$ = krystallisirter Eisenvitriol, Eisensulfat mit 7 Mol. Krystallwasser.

Viele krystallisirte Salze haben die Eigenschaft, einen Theil ihres Krystallwassers an trockener Luft zu verlieren und zu einem weissen Pulver zu zerfallen. Man sagt: sie verwittern. Andere Salze ziehen aus der Luft Wasser an und lösen sich darin; man sagt dann: sie zerfliessen.

Um mechanisch beigemengtes Wasser (Feuchtigkeit oder hygroskopisches Wasser) aus Gasen oder Flüssigkeiten zu entfernen, d. h. um sie zu trocknen, wendet man solche Körper an, welche Wasser begierig aufnehmen, wie concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, gebrannter Kalk oder Chlorcalcium. Um Gase zu trocknen, leitet man sie durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorcalciumröhren. Flüssigkeiten schüttelt man, um sie zu entwässern, wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium oder digerirt sie mit gebranntem Kalk. Auch feste Körper, bei denen ein Trocknen durch Wärme unthunlich ist, können dadurch getrocknet oder trocken gehalten werden, dass man sie unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure stehen lässt. (Exsiccator.)

Wasserstoffsuperoxyd. $H_2 O_2$.

Mol.-Gew. = 34.

Darstellung. Bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers und wenn Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ozonisirt wird. Man stellt es dar, wenn man zu kalter verdünnter Salzsäure Bariumsuperoxyd setzt.

$2\,H\,Cl$	+	$Ba\,O_2$	=	$H_2\,O_2$	+	$Ba\,Cl_2$
Chlorwasserstoff	+	Bariumsuperoxyd	=	Wasserstoffsuperoxyd	+	Chlorbarium

Das hiebei entstehende Chlorbarium lässt man auskrystallisiren und verdampft das überflüssige Wasser unter dem Recipienten der Luftpumpe.

Eigenschaften. Eine syrupdicke Flüssigkeit von schrumpfend bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruche. Es ist die sauerstoffreichste Verbindung (94%), oxydirt die meisten Metalle und wirkt bleichend. Gewisse Körper zerlegen $H_2 O_2$ in $H_2 O$ und O, ohne selbst an der Reaction theilzunehmen, wie Silber und Platin in Pulverform. (Katalytische Wirkung.) Der hiebei frei werdende Sauerstoff ist Ozon und wirkt heftig oxydirend.

Theoretische Versuche
zur Ermittelung der Zusammensetzung des Wassers.

1. Wird Wasser durch Elektrolyse zersetzt, so erhält man 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, woraus hervorgeht, dass im Wasser 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbunden sind.

2. Leitet man über gewogene Kupferspähne, in einer Kugelröhre, unter Erhitzen Sauerstoff, so verbrennt das Kupfer unter lebhaftem Erglühen zu Kupferoxyd. Ueber das Kupferoxyd, welches man früher abgewogen, wird nun reines, trockenes Wasserstoffgas geleitet, indem man gleichzeitig das Kupferoxyd erwärmt. Hiebei wird das Kupferoxyd wieder zu Kupfer reducirt, da der Wasserstoff, vermöge der grösseren Affinität, sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds verbindet und Wasser bildet. Wird nun der hiebei entstehende Wasserdampf in einem am offenen Ende der Kugelröhre angebrachten Chlorcalciumrohr aufgenommen, so kann man aus der Gewichtszunahme desselben die Menge des gebildeten Wassers ermitteln.

Genaue Versuche haben nun hiebei gelehrt, dass auf 100 Gewichts-Theile Wasser stets 88·89 Gewichts-Theile Sauerstoff und 11·11 Gewichts-Theile Wasserstoff entfallen, oder dass in 18 Gewichts-Theilen Wasser 2 Gewichts-Theile Wasserstoff und 16 Gewichts-Theile Sauerstoff enthalten sind.

3. Man mischt 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff und überträgt das Gemisch in der beim Knallgas angegebenen Weise in eine Blase. Mit Hilfe dieser Blase leitet man die Gase durch eine Glasröhre in den geschlossenen und mit Quecksilber gefüllten Schenkel, der in Fig. 6 abgebideten Uförmigen Röhre, indem man gleichzeitig durch den am Buge angebrachten Hahn das überschüssige Quecksilber abfliessen lässt. Der gasefüllte Schenkel ist mit einem weiteren Rohr umgeben, durch welchen die Dämpfe des bei 132° siedenden Amylalkohols streichen. Dadurch wird das Gasgemenge auf eine Temperatur von über 100° erwärmt und gleichzeitig sein Volum ausgedehnt. Wenn dann keine Volumvermehrung mehr stattfindet, wird in beiden Schenkeln die Quecksilbersäule durch Nachfüllen oder Ablassen des Metalls ins gleiche Niveau gebracht, und der Stand des Gases bezeichnet. Den offenen Schenkel verschliesst man hierauf mit einem Stoppel, nachdem man noch etwas Queck-

silber nachgegossen hat. Nun wird mittelst einer Leydenerflasche durch das Gasgemenge ein elektrischer Funke schlagen gelassen, wodurch sich die beiden Gase unter Feuererscheinung vereinigen. Das gebildete Wasser aber bleibt bei der hohen Temperatur dampfförmig, und wenn man nach Entfernung des Stoppels das Quecksilber durch den Hahn abfliessen lässt, bis es in

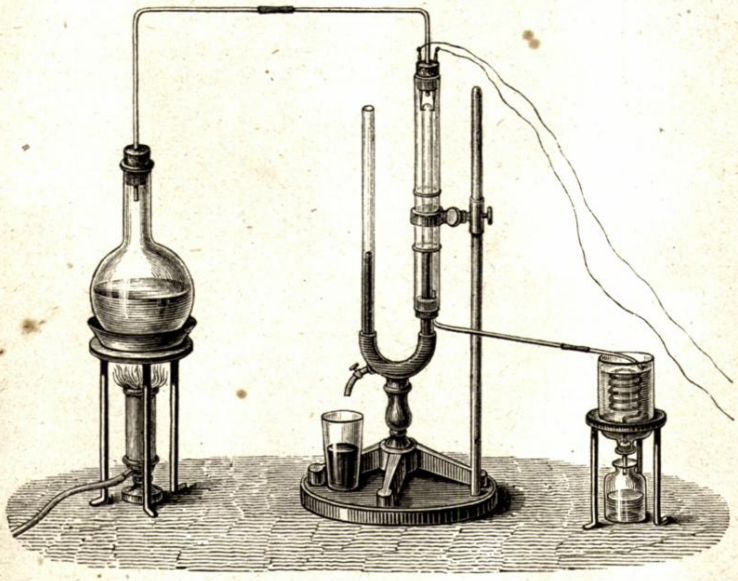


Fig. 6.

beiden Schenkeln wieder gleich hoch steht, so beobachtet man, dass sich das ursprüngliche Volum der Gase um ein Drittel vermindert hat. Die übrigbleibenden zwei Dritttheile Gas sind Wasserdampf. Daraus ersieht man, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigen.

Dieser Satz kann in folgender Weise bildlich veranschaulicht werden:

H	+	H	+	O	=	H_2O
1 Vol.	+	1 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.
Wasserstoff			+	Sauerstoff	=	Wassergas
2 Gew.-T.			+	16 Gew.-T.	=	18 Gew.-T.

Es findet also bei der Bildung von Wassergas aus Wasserstoff und Sauerstoff eine Volumverminderung von 3 : 2 satt.

Folgerungen.

Dem Gesetze von Avogadro zufolge enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleichgrosse Anzahl Moleküle, gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse vorausgesetzt. 1 Vol. Sauerstoff enthält somit eben so viele Sauerstoffmoleküle, als 1 Vol. Wasserstoff

Wasserstoffmoleküle enthält. Nachdem bei der Vereinigung von H mit O zu Wasser doppelt so viele Wassermoleküle entstehen, als Sauerstoffmoleküle vorhanden sind, so muss sich jedes Sauerstoffmolekül in zwei Hälften spalten und jedes halbe Molekül O mit einem Molekül H zu einem Molekül Wasser verbinden, und eben so viele Wassermoleküle bilden, als H-Moleküle vorhanden sind.

Jedes Molekül Sauerstoff besteht somit ebenfalls aus 2 Atomen, und ein Molekül Wasser besteht aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff.

Die Bildung von Wasser kann daher in folgender Weise versinnlicht werden:

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

1 Mol. Wasserstoff + 1 Mol. + 1 Mol. Sauerst. geben 2 Moleküle Wasser.

2 Vol. H = 2
1 Vol. O = 16
2 Vol. H_2O = 18
1 Vol. H_2O = 9. Das Volumgewicht des Wassergases ist 9.

Typus Wasser $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle O.$

So wie das Wasserstoffmolekül $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle$ die Grundform einer Reihe chemischer Verbindungen bildet, so stellt auch das Wassermolekül $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle O$ eine solche Grundform oder einen Typus für eine grössere Gruppe von Verbindungen vor.

Wird nämlich im Wassermolekül 1 Atom H durch ein säurebildendes oder elektronegatives Element, oder auch wohl durch eine elektronegative Atomgruppe substituirt, so entsteht eine Säure. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\rangle O$ unterchlorige Säure,

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

Solche Säuren, welche nach dem Wasser-Typus constituirt sind, heissen, zum Unterschiede von den Wasserstoffsäuren, Sauerstoffsäuren oder Oxysäuren.

Wird im Wassermolekül 1 Atom H durch ein Metall oder elektropositives Element vertreten, so entsteht eine Base. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\rangle O$ Kaliumhydroxyd,

$\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\rangle O$ Natriumhydroxyd.

Solche Basen nennt man auch Oxybasen.

Wird im Wassermolekül 1 Atom H durch ein Metall, das andere Atom H durch ein säurebildendes Element oder eine säurebildende Atomgruppe ersetzt, so entsteht ein Salz. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O$ unterchlorigsaures Kalium,

$\left.\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ salpetersaures Kalium.

Solche Salze nennt man, zum Unterschied von den Haloidsalzen, Sauerstoffsalze oder Oxysalze.

Eine Sauerstoffsäure und eine Base reagiren so auf einander, dass ein Sauerstoffsalz, unter Austritt von Wasser entsteht. Z. B.:

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

Kaliumhydroxyd + unterchlorige Säure = unterchlorigsaures Kalium + Wasser

Ist im Wasser-Typus der ganze Wasserstoff durch ein und dasselbe Element oder Atomgruppe ersetzt, so entsteht ein Anhydrid. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ Kaliumanhydrid oder Kaliumoxyd,

$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$ Unterchlorigsäureanhydrid,

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

Die Anhydride der Metalle heisst man übrigens gewöhnlich nur Oxyde.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass 1 Atom Sauerstoff stets 2 Atome Wasserstoff oder überhaupt 2 Atome eines einwerthigen Elementes zu binden im Stande ist. Seine atombindende Kraft ist somit = 2, der Sauerstoff ist ein zweiwerthiges Element.

Die Werthigkeit oder Valenz eines Elementes ist seine atombindende Kraft.

Sowie der Sauerstoff ist auch der Schwefel, das Selen und Tellur, sowie eine grosse Anzahl von Metallen, wie: Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Pb, Cu, Hg etc. zweiwerthig.

(Die Werthigkeit bezeichnet man durch Striche auf dem chemischen Zeichen des Elementes. Z. B.: $\ddot{O}$, $\ddot{S}$, $\ddot{Ca}$.)

1 Atom eines zweiwerthigen Elementes bindet stets 2 Atome eines einwerthigen oder 1 Atom eines zweiwerthigen Elementes. Z. B.:

$H_2\ddot{O}$, $H_2\ddot{S}$, $K_2\ddot{O}$, $\ddot{Ca}Cl_2$, $\ddot{Mg}\ddot{O}$, $\ddot{Hg}\ddot{S}$.

Sie besitzen zwei Verbindungseinheiten.

Bei Reactionen wird stets 1 Atom eines zweiwerthigen, gegen 2 Atome eines einwerthigen Elementes ausgetauscht und umgekehrt. Z. B.:

$$\ddot{Zn} + H_2SO_4 = \ddot{Zn}SO_4 + H_2.$$

$$\ddot{Mg}Cl_2 + Na_2 = 2\,NaCl + \ddot{Mg}.$$

Der Wasser-Typus gibt uns gleichzeitig die Grundform der Verbindungen zweiwerthiger Elemente mit einwerthigen oder zweiwerthiger Elemente untereinander.

Sauerstoff und Chlor.

Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd. Cl_2O.

Darstellung. Man leitet über Quecksilberoxyd, das sich in einer mit Eis gekühlten Röhre befindet, trockenes Chlorgas:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_4} = \underset{\text{Chlormonoxyd}}{Cl_2O} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2}$$

Eigenschaften. Ist ein röthlichgelbes Gas von chlorähnlichem Geruch, welches sich bei -10^0 zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet. Zersetzt sich oft ohne äussere Ursache unter der heftigsten Explosion. Ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wirkt bleichend.

Unterchlorige Säure. $HClO$ oder $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$.

Darstellung. Durch Auflösen des Anhydrids im Wasser.

$$\underset{\text{Unterchlorigsäureanhydrid}}{Cl_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{unterchlorige Säure}}{2\,HClO}$$

Eigenschaften. Die unterchlorige Säure hat eine gelbliche Farbe und einen chlorähnlichen Geruch. Sie ist wie das Anhydrid ein starkes Oxydations- und Bleichmittel.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite, $\acute{M}ClO$ (M = einwerthiges Metall), werden erhalten durch Sättigung der unterchlorigen Säure mit Metallhydroxyden. Mit Chloriden gemengt, erhält man die Hypochlorite durch Einleiten von Chlor in kalte Lösungen der Hydroxyde gewisser Metalle:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Kaliumhypochlorit}}{KClO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Auf diese Weise werden die Hypochlorite als Bleichmittel und zum Zwecke der Desinfection fabriksmässig dargestellt, wie die Javelle'sche Lauge (Kaliumhypochlorit), und der Chlorkalk (Calciumhypochlorit). Sie sind wenig beständig, werden schon durch die

Kohlensäure der Luft zersetzt, indem Cl_2O frei wird, daher charakterisiren sie sich durch den an Cl erinnernden Geruch. Sie wirken bleichend, aber erst vorzugsweise bei Gegenwart von Säuren, wodurch Cl_2O und Cl frei wird. Durch Kochen werden sie in Chloride und Chlorate zersetzt:

$$\underset{\text{Kaliumhypochlorit}}{3\,KClO} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2\,KCl} + \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3}$$

Chlorigsäureanhydrid, chlorige Säure.

Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd, Cl_2O_3, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorsäure:

$$\underset{\text{salpetrige Säure}}{2\,HNO_2} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2\,HClO_3} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlortrioxyd}}{Cl_2O_3}$$

Ist ein tiefgrüngelbes Gas von stechendem, chlorähnlichem Geruche; zersetzt sich bei 60° unter Explosion in Cl und O. Bildet mit Wasser:

Chlorige Säure, $HClO_2$.

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2\,HClO_2.$$

Ist eine grünlichgelbe Flüssigkeit von stark oxydirenden und bleichenden Eigenschaften.

Die chlorigsauren Salze oder Chlorite $\acute{M}ClO_2$ werden in ähnlicher Weise wie die Hypochloride dargestellt, und sind ebenfalls von bleichender Wirkung.

Chlortetroxyd oder Chlorperoxyd, Cl_2O_4, wird erhalten, wenn man gepulvertes Kaliumchlorat in kaltgehaltene Schwefelsäure einträgt, und bei Lampenlicht im Wasserbade erwärmt.

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{3\,KClO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumperchlorat}}{KClO_4} + \underset{\text{Kaliumhydrosulfat}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlortetroxyd}}{Cl_2O_4}$$

Ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes, condensirbares Gas; zersetzt sich am Lichte oder beim Erwärmen mit der heftigsten Detonation. Mit Wasser zerfällt es in Chlorsäure und chlorige Säure:

$$Cl_2O_4 + H_2O = HClO_3 + HClO_2.$$

Chlorsäure und ihre Salze.

Das Chlorsäureanhydrid Cl_2O_5 ist nicht bekannt.

Chlorsäure. $HClO_3$ oder $\left.\begin{matrix} H \\ ClO_2 \end{matrix}\right\} O$.

Darstellung. Aus Bariumchlorat mittelst Schwefelsäure:

$$\underset{\text{Bariumchlorat}}{Ba(ClO_3)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Bariumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chlorsäure}}{2\,HClO_3}$$

Die Lösung der Chlorsäure wird durch Filtration vom unlöslichen Bariumsulfat getrennt, und unter dem Recipienten der Luftpumpe eingedampft.

Eigenschaften. Schwach gelblich gefärbte, syrupdicke, sauerschmeckende Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen zerlegt. Sie röthet Lackmus und bleicht es dann vollständig. Papier mit ihr getränkt, entzündet sich beim Trocknen. Ist ein energisches Oxydationsmittel.

Chlorsaure Salze oder Chlorate, $\acute{M}ClO_3$ oder $\left.\begin{matrix}\acute{M}\\ ClO_2\end{matrix}\right\}O$.

Kaliumchlorat bereitet man durch Einleiten von Cl in eine Lösung von Kaliumhydroxyd und Kochen der entstehenden Flüssigkeit.

$$\underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl} = \underset{\text{Kalium-chlorat}}{KClO_3} + \underset{\text{Kalium-chlorid}}{5KCl} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation. Die übrigen Chlorate werden in ähnlicher Weise oder durch Sättigung der Chlorsäure mit Basen erhalten.

Alle Chlorate sind im Wasser löslich. Sie wirken nur bei Gegenwart von Säuren bleichend. Die Chlorate verpuffen auf glühenden Kohlen, und geben mit brennbaren Stoffen gemischt, explodirende Substanzen, indem sie ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Körper abgeben. Beim Erhitzen zerfallen sie in Chloride und O. Schmelzende Chlorate sind deshalb kräftige Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickeln sie reichlich Cl.

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + Cl_6$$

Experimente. 1. Man reibt eine geringe Menge Kaliumchlorat mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen.

2. Auf einem Uhrglase vermischt man etwas $KClO_3$ mit Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein gelbes Gas, Chlortetroxyd. Kleine Papierstücke darauf gebracht, werden mit Heftigkeit weggeschleudert.

3. Ganz wenig $KClO_3$ mit S gemischt bringt man auf einen Ambos, und schlägt mit einem Hammer darauf; es erfolgt ein heftiger Knall.

4. Ebenso wird ein ganz kleines Stückchen Phosphor mit $KClO_3$ in ein Papier gewickelt und mit dem Hammer auf dem Ambos geschlagen (Vorsicht nothwendig).

5. Gepulvertes $KClO_3$ und Zucker wird mit einer Federfahne gemengt, in ein Schälchen gegeben und mit einem Tropfen Schwefelsäure übergossen; es erfolgt eine glänzende Verbrennung.

6. In lauwarmes Wasser bringt man einige Gramm $KClO_3$ dazu ein Stückchen Phosphor. Lässt man nun durch eine enge Röhre Schwefelsäure zum Salze fliessen, so verbrennt der Phosphor unter Wasser.

Ueberchlorsäure und ihre Salze.

Das Anhydrid Cl_2O_7 ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure, $HClO_4$, erhält man aus Kaliumperchlorat durch Destillation desselben mit Schwefelsäure als weisskrystallinische Masse, mit 1 Mol. Wasser verbunden, welche sich beim Erhitzen auf 110° in weisse stark nach Cl riechende Dämpfe verwandelt, die sich beim Abkühlen zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichten. Diese Flüssigkeit ist die normale Ueber-

chlorsäure $HClO_4$. Sie ist leicht unter Explosion zerlegbar, ein Tropfen auf Holz oder Papier gebracht explodirt unter Lichterscheinung. Die überchlorsauren Salze oder Perchlorate, $MClO_4$, erhält man durch Sättigen der Ueberchlorsäure mit Basen. Das bekannteste Perchlorat, das Kaliumperchlorat entsteht beim Erhitzen von Kaliumchlorat, wenn man das Erhitzen unterbricht, sobald die Gasentwicklung schwächer wird. Man erhält in diesem Momente ein Gemenge von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:

$$\underset{\text{Kalium-chlorat}}{2KClO_3} = \underset{\text{Kalium-chlorid}}{KCl} + \underset{\text{Kalium-perchlorat}}{KClO_4} + \underset{\text{Sauer-stoff}}{O_2}$$

Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation.

Die Perchlorate sind im Allgemeinen im Wasser löslich und verpuffen mit geringerer Heftigkeit wie die Chlorate.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Brom und Jod sind denen des Chlors ähnlich.

Es gibt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, folgende Anhydryde und Säuren des Chlors:

Cl_2O Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd,
Cl_2O_3 Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd,
Cl_2O_4 Chlortetroxyd; dann:
$HClO$ Unterchlorige Säure,
$HClO_2$ Chlorige Säure,
$HClO_3$ Chlorsäure.
$HClO_4$ Ueberchlorsäure.

Einfache und zusammengesetzte Radicale.

Drückt man die obigen Verbindungen in der Form des Wassertypus aus, so erhält man folgende Formeln:

$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$ Chlormonoxyd, oder Unterchlorigsäureanhydrid,

$\left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O$ Chlortrioxyd, oder Chlorigsäureanhydrid,

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$ unterchlorige Säure,

$\left.\begin{matrix}H\\ClO\end{matrix}\right\}O$ Chlorige Säure,

$\left.\begin{matrix}H\\ClO_2\end{matrix}\right\}O$ Chlorsäure,

$\left.\begin{matrix}H\\ClO_3\end{matrix}\right\}O$ Ueberchlorsäure.

Man ersieht daraus, dass im Chlormonoxyd und in der unterchlorigen Säure der H im Wassermolekül durch Cl ersetzt ist, während in den übrigen Verbindungen der H durch Atomgruppen aus Cl und O substituirt ist. Die Atomgruppen ClO, ClO_2 und ClO_3 haben somit die Fähigkeit, 1 Atom H oder Cl in Verbindungen zu ersetzen.

Die Elemente nennt man auch einfache Radicale. Atomgruppen, welche die Rolle eines Elementes übernehmen und bei Reactionen ein Element zu ersetzen vermögen, heissen zusammengesetzte Radicale.

H, Cl sind einfache, ClO, ClO_2 und ClO_3 zusammengesetzte Radicale.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Drückt man die Werthigkeit eines Elementes durch so viele Arme aus, als dasselbe Verbindungseinheiten enthält, so erscheint Wasserstoff und Chlor mit einem, und Sauerstoff mit zwei Armen:

H— Cl— —O—

An jedem solchen Arme kann sich ein Atom eines einwerthigen Elementes anhängen. Sind nun in einer Verbindung alle Werthigkeiten, oder Verbindungsarme durch Werthigkeitsarme anderer Elemente gebunden, so ist dies eine gesättigte Verbindung, ist dieses nicht der Fall, eine ungesättigte Verbindung.

So sind:

H—Cl, Chlorwasserstoff,
H—O—H, Wasser,
Cl—O—Cl, Chlormonoxyd,
Cl—O—O—O—Cl, Chlortrioxyd,
Cl—O—O—O—O—Cl, Chlortetroxyd,
H—O—Cl, unterchlorige Säure,
H—O—O—Cl, chlorige Säure,
H—O—O—O—Cl, Chlorsäure und
H—O—O—O—O—Cl Ueberchlorsäure

gesättigte Verbindungen. Hingegen: —O—H, —O—Cl, —O—O—Cl und —O—O—O—Cl ungesättigte Verbindungen, weil noch ein Werthigkeitsarm unausgeglichen ist.

Werthigkeit zusammengesetzter Radicale.

Ungesättigte Atomgruppen spielen häufig die Rolle eines Elementes und bilden die zusammengesetzten Radicale. Sie besitzen wie die Elemente eine Werthigkeit, welche ihren noch offenen Verbindungseinheiten oder Werthigkeitsarmen entspricht. So sind die Atomgruppen: O′H, Cl′O, $Cl'O_2$, $Cl'O_3$ einwerthige Radicale.

Die Gruppe O′H kommt sehr häufig vor, und heisst Hydroxyl, oder Wasserrest, weil sie bei verschiedenen Reactionen im Wassermolekül unangegriffen bleibt.

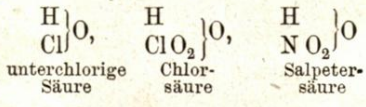
Reste.

Sowie die Gruppe OH bei Reactionen im Wassermoleküle meist unangegriffen bleibt, so bleiben gewisse Atomgruppen in Säuremolekülen beim Austausch ihres Wasserstoffs gegen Metalle ebenfalls unangegriffen. Z. B. wird im Chlorsäuremolekül $HClO_3$ der Wasserstoff durch ein Metall, K, vertreten, $KClO_3$, so bleibt die Gruppe ClO_3 unberührt. Eine solche Atomgruppe nennt man einen Säurerest. So in der Salpetersäure HNO_3 die Gruppe NO_3, in der Schwefelsäure H_2SO_4 die Gruppe SO_4. Dass diese Reste ebenfalls eine Werthigkeit besitzen, ist aus dem Vorausgehenden einleuchtend.

Theorie der Sauerstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren kann man sich von verschiedenen Gesichtspuncten aus zusammengesetzt denken.

1. Als Wassermoleküle, worin der H theilweise durch ein säurebildendes einfaches oder zusammengesetztes Radical ersetzt ist; Wassertypus. Z. B.



unterchlorige Säure — Chlorsäure — Salpetersäure

2. Oder als Verbindungen von Säureradicalen mit Hydroxyl, OH. Z. B.

$$Cl\,.\,OH,\quad ClO_2\,.\,OH,\quad NO_2\,.\,OH;$$

3. Oder endlich als Verbindungen der Säurereste mit Wasserstoff.

$$H\,.\,ClO,\quad H\,.\,ClO_3,\quad H\,.\,NO_3.$$

Säuren, welche nur 1 Atom durch Metall ersetzbaren Wasserstoff besitzen, heissen monohydrische oder einbasische Säuren, diejenigen aber, welche 2, 3 oder 4 Atome ersetzbaren Wasserstoff besitzen, heissen di-, tri- oder tetrahydrische Säuren. Z. B.

H_2SO_4 dihydrisch (Schwefelsäure),
H_3PO_4 trihydrisch (Phosphorsäure),
H_4SiO_4 tetrahydrisch (Kieselsäure).

Empirische und rationelle Formeln.

Die empirischen Formeln drücken nur die quantitative Zusammensetzung eines Moleküls einer Verbindung aus, durch Angabe der Anzahl der Atome eines jeden Elementes, ohne Rücksicht auf ihre Gruppirung. Z. B.

$$HClO_3,\quad HNO_3,\quad KOH,\quad KClO_3.$$

Die rationellen Formeln hingegen sind der Ausdruck der Anschauung über die Gruppirung der einzelnen Atome im Molekül der Verbindung.

Man unterscheidet:

1. Dualistische Formeln, nach denen man sich die Verbindungen stets aus zwei Theilen zusammengesetzt vorstellt. Diese Formeln waren früher die vorherrschenden, sind aber jetzt gänzlich ausser Gebrauch gekommen. Z. B.

$$Ca\,O,\quad C\,O_2 \text{ Calciumcarbonat.}$$

2. Typenformeln, in denen das Molekül der Verbindung nach einer bestimmten Grundform constituirt ausgedrückt wird. Z. B.

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\} \text{ nach dem Typus-Wasserstoff,}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix} H \\ Cl\,O_2 \end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix} H \\ N\,O_2 \end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix} K \\ N\,O_2 \end{matrix}\right\}O, \text{ nach dem Wassertypus.}$$

3. Structurformeln, in denen die Atomverkettung nach der Werthigkeit zur Anschauung gebracht ist. Z. B. H—O—H, Cl—O—Cl, K—O—Cl, H—O—O—O—Cl, K—O—H etc.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Grm. O erhält man aus 200 Grm. $K\,Cl\,O_3$?

Antw.: $K\,Cl\,O_3 = K\,Cl + O_3$

$K = 39$
$Cl = 35{\cdot}5$
$O_3 = 48$

$K\,Cl\,O_3 = 122{\cdot}5$ geben $O_3 = 48$; daher:

	Ox	200 $K\,Cl\,O_3$
$K\,Cl\,O_3$	122·5	48

$9600 : 122{\cdot}5 = 78{\cdot}36$ Grm. O.

2. Welchen Raum nehmen 78·36 Grm. O bei den Normalverhältnissen der Temperatur und des Druckes ein?

Antw.: $78{\cdot}36 : 1{\cdot}434$ (Litergew.) $= 54{\cdot}64$ Liter.

3. Wie viel Grm. $K\,Cl\,O_3$ braucht man, um einen Gasometer von 100 Liter Inhalt mit feuchtem Sauerstoff bei 15° und 732·7mm Barometerstand zu füllen?

Antw.: Nach Formel 5. Seite 14 ist:

$$V_0 = \frac{100\,(732{\cdot}7 - 12{\cdot}7)}{760\,(1 + 0{\cdot}003665\,.\,15)} = \frac{100\,.\,720}{760\,.\,1{\cdot}054975} = 89{\cdot}8 \text{ Liter}$$

bei 0° und 760mm Bar.

89·8 Liter wiegen: $89{\cdot}8 \times 1{\cdot}434$ (Litergew.) $= 128{\cdot}77$ Grm., somit:

$K\,Cl\,O_3$ x	128 77	O
0 48	122·5	$K\,Cl\,O_3$

$128{\cdot}77 \times 122{\cdot}5 : 48 = 328{\cdot}6$ Grm. $K\,Cl\,O_3$.

4. Wie viel Liter O erhält man aus 500 Grm. $K\,Cl\,O_3$?

Antw.: 136·53 Liter?

5. Wie schwer sind 3 Liter O bei Normalverhältnissen? Antw.: 5·734 Grm.

6. Welchen Raum nehmen 21·38 Liter O bei 15° und 750mm Druck gemessen, bei 0° und 760mm Druck ein? Antw.: 20 Liter.

7. Wie viel Grm. O erhält man aus 100 Grm. HgO? (7·4 Grm.)

8. Wie viel Kg. Braunstein (MnO_2) müssen geglüht werden, um 1·385 Kg. O zu erzeugen? (19·875 Kg.)

9. Wie viel Grm. Sauerstoff erhält man durch Glühen von 113 Grm. MnO_2, und welchen Raum nimmt derselbe bei Normalverhältnissen ein? (13·85 Grm. = 9·658 Liter.)

10. Wie viel Grm. $KClO_3$ braucht man zur Füllung eines Gasometers von 50 Liter Inhalt unter den Normalverhältnissen? (183·11 Grm.)

Schwefel. Sulphur. S.

At.-Gew. 32. Dichte = 2·05.
Dampfdichte bei 800° = 2·2.

Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel ist in der Natur sehr verbreitet, und findet sich sowohl im freien Zustande, gediegen, als auch in zahlreichen Verbindungen. Gediegen findet er sich, krystallisirt in rhombischen Octaëdern, oder in krystallinischen Massen im Kalkstein, Gyps eingesprengt und häufig gemengt mit erdigen Substanzen, vorzugsweise in Sicilien.

In Verbindungen mit Metallen kommt er in Mineralien, welche die Namen Kiese, Glanze und Blenden führen (Schwefelkies FeS_2, Bleiglanz PbS, Zinkblende ZnS), vor, mit O und Metallen in zahlreichen schwefelsauren Salzen, von denen das Calciumsulfat $CaSO_4$ (Gyps), Bariumsulfat $BaSO_4$ (Schwerspat) häufig grosse Lager bilden. Mit H verbunden als Schwefelwasserstoff findet er sich in den Schwefelquellen und bildet überdies einen wesentlichen Bestandtheil vieler thierischer und pflanzlicher Stoffe.

Gewinnung. Der gediegen vorkommende Schwefel wird von seinen erdigen Beimengungen durch Ausschmelzen oder Abdestilliren befreit. Aus Schwefelkies gewinnt man ihn durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen, wobei ein Theil des Schwefels frei wird.

FeS_2	=	FeS	+	S
Eisen-bisulfid (Schwefelkies)		Eisen-sulfid (Abbrände)		Schwefel

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Schwefel, welcher meist noch 10% fremder Bestandtheile enthält und keine rein schwefelgelbe Farbe besitzt, wird entweder als Rohschwefel in Blöcken, oder durch Destillation oder Sublimation gereinigt, und als Stangenschwefel, oder in Form eines zarten Pulvers als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

Zu diesem Behufe erhitzt man den Rohschwefel in eisernen Retorten zum Sieden und leitet die Dämpfe durch den kurzen Retorten-

hals in eine gemauerte Kammer, Fig. 7, worin sie sich anfangs zu einem feinen Pulver (Schwefelblumen), in der Folge aber, wenn die Wände sich mehr erhitzen (111°), zu tropfbarflüssigem Schwefel verdichten, welcher sich auf dem Boden der Kammer ansammelt und in Stangenform gegossen wird.

Experimente. 1. Erhitzen von Schwefel in einer geräumigen Proberöhre bis zum Schmelzen. Ist Anfangs dünnflüssig, hell gefärbt, später dickflüssig und dunkel, dann wieder mehr dünnflüssig und siedet zuletzt, dunkelrothe Dämpfe bildend.

2. In die Schwefeldämpfe steckt man einen blanken, früher etwas erhitzten Kupferstreifen. Das Kupfer verbrennt mit prachtvoll kirschrothem Lichte zu Schwefelkupfer.

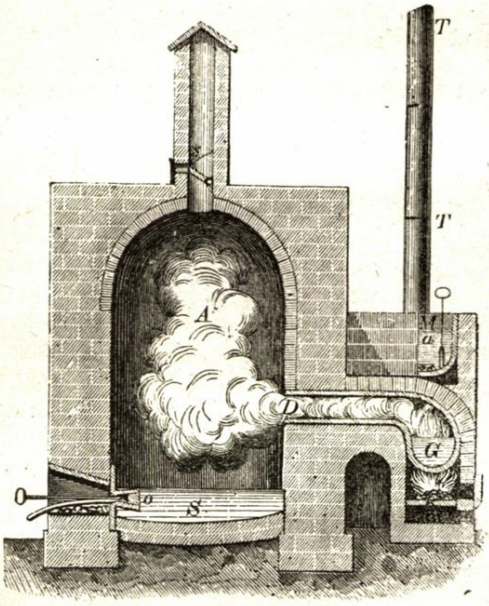


Fig. 7.

3. Den zum Kochen erhitzten Schwefel lässt man etwas unter die Siedhitze abkühlen und giesst ihn rasch in kaltes Wasser, er bildet sodann eine bernsteingelbe, durchscheinende Masse, welche weich und plastisch ist. (Amorpher Schwefel.)

4. Schwefelblumen werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung zur Krystallisation langsam verdunsten gelassen. Es bilden sich schwefelgelbe, durchsichtige Krystalle, rhombische Octaëder. (Octaëdrischer Schwefel.)

5. Man schmilzt in einem Tiegel Schwefel, und lässt ihn dann langsam erkalten. Sobald sich eine Kruste gebildet hat, stösst man diese ein und giesst den noch flüssigen Schwefel aus. Im Tiegel zeigen sich zahlreiche, hochgelbe, glänzende Prismen des monoklinen Systems. (Prismatischer Schwefel.)

6. Zur Darstellung von Schwefelblumen im Kleinen, wird S aus einer kleinen Retorte mit kurzem Halse in einen grossen Kolben destillirt.

7. In einem Kolben wird S zum Sieden erhitzt und in die Dämpfe Eisenfeile geworfen. Das Eisen verbrennt mit prachtvoller Feuererscheinung zu Schwefeleisen.

Eigenschaften. Der Schwefel ist in drei allotropischen Zuständen bekannt, die sich durch characteristische Eigenthümlichkeiten unterscheiden.

1. Der octaëdrische oder gewöhnliche Schwefel ist ein spröder, hellgelber Körper von 2·05 Dichte, krystallisirt in rhombischen Octaëdern und ist in Schwefelkohlenstoff löslich.

2. Der prismatische Schwefel bildet biegsame, hochgelbe glänzende nadelförmige Krystalle des monoklinen Systems, von 1·98 Dichte, löslich in Schwefelkohlenstoff. Verwandelt sich nach einiger Zeit wieder in gewöhnlichen Schwefel.
3. Der amorphe Schwefel, durch rasches Abkühlen des dickflüssigen erhalten, ist eine gelblichbraune, fadenziehende, plastische, amorphe Masse, und wird deshalb auch zur Herstellung von Formen verwendet; von 1·95 Dichte, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Verwandelt sich auch nach kurzer Zeit in gewöhnlichen Schwefel, beim Erhitzen auf 100° augenblicklich.

Der Schwefel ist ein dimorpher Körper, weil er in zweierlei Krystallsystemen krystallisirt.

Der Schwefel ist geschmack- und geruchlos, leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Chloroform. Er ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität, wird durch Reiben negativ elektrisch.

Wird S erhitzt, so knistert er, schmilzt bei 111° zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen wird er immer dunkler, braunroth und zäher, bis er bei 250° so zähflüssig wird, dass er kaum mehr aus dem Gefässe herausfliesst. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Farbe zwar dunkelbraunroth, er wird aber wieder dünnflüssig, bis er bei 440° zu sieden beginnt und sich in einen braunrothen Dampf verwandelt, dessen Dichte 6·6 ist. Erst bei 800° ist seine Dichte normal, nämlich 2·2.

Der Schwefel hat eine grosse Affinität zu den Metallen, mit denen er sich unter Feuererscheinung zu Sulfiden vereinigt.

Aus gewissen Verbindungen, wie aus Schwefelleber, scheidet sich auf Zusatz von Säuren der Schwefel als feines, weissgelbes Pulver aus, welches Schwefelmilch genannt wird.

Anwendung. Zur Fabrikation der Schwefelsäure, des Schiesspulvers, der Schwefelhölzer und Schwefelfäden, zum Bestreuen des Weinstockes bei der Traubenkrankheit, zum Vulkanisiren des Kautchuks, sowie in der Medicin.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid. H_2S.

Mol.-Gew. = 34,
Vol.-Gew. = 17, Dichte = 1·19.

Vorkommen. Findet sich in den Exhalationen einiger Vulkane, in den Schwefelquellen (Baden) und tritt überall da auf, wo schwefelhältige, organische Substanzen (Eier, Exkremente) faulen, wie in den Kloaken, Unrathkanälen.

Darstellung. Schwefelwasserstoff wird durch Zersetzung eines Schwefelmetalls mit Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt. Man nimmt zu diesem Zwecke fast ausschliesslich Schwefeleisen, welches man in einer Gasentwicklungsflasche mit Wasser und Schwefelsäure übergiesst.

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisensulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S}$$

Experimente. 1. Man füllt einen Cylinder unter lauwarmem Wasser mit H_2S, welchen man an einer Flamme entzündet. Das Gas verbrennt mit blassblauer Flamme unter Ausscheidung von S an den Wänden.

2. Ein in H_2S getauchtes, feuchtes, blaues Lackmuspapier wird geröthet.

3. In eine mit H_2S gefüllte Flasche wird mittelst einer Proberöhre etwas rauchende Salpetersäure gegossen und der Hals schnell mit dem von einem Kautschukfingerling bekleideten Daumen geschlossen. Es erfolgt eine explosionsartige Feuererscheinung unter Ausscheidung von Schwefel.

4. Ein blankes Silberblech über H_2S gehalten, schwärzt sich. Ebenso ein in eine Bleilösung getauchter Papierstreifen.

5. Man leitet H_2S nacheinander durch vier Cylinder, wovon der erste eine Lösung von Antimonchlorid, der zweite Zinnchlorür, der dritte arsenige Säure, der vierte Bleizucker enthält. Es entsteht im ersten Cylinder ein orangefarbiger Niederschlag von Schwefelantimon, im zweiten ein brauner von Schwefelzinn, im dritten ein gelber von Schwefelarsen und im vierten ein schwarzer von Schwefelblei. (Fällt Metalle als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen.)

6. In eine Flasche mit destillirtem Wasser wird H_2S so lange geleitet, bis beim Schütteln desselben der Daumen, womit man die Flasche schliesst, herausgetrieben wird. (Schwefelwasserstoffwasser.)

Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, coërcibles Gas, welches einen herben Geschmack und widerlichen Geruch nach faulen Eiern besitzt. Es ist schwerer als die Luft, Dichte = 1·19. Es ist brennbar, verbrennt zu Wasser und Schwefeldioxyd, röthet Lackmus und wirkt eingeathmet giftig. Eine Atmosphäre, welche $^1/_{10}$ % dieses Gases enthält, wirkt für niedere Thiere schon tödtlich. Wird durch Oxydationsmittel rasch oxydirt unter Ausscheidung von S. Schwefelwasserstoff wird vom Wasser absorbirt. 1 Vol. Wasser nimmt $2^1/_2$ Vol. H_2S-Gas auf. Diese Lösung heisst Schwefelwasserstoffwasser. Dieses zersetzt sich in schlecht verschlossenen Flaschen schnell, indem sich der Schwefel als weisser Bodensatz niederschlägt.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas, indem sie sich mit dem S zu Schwefelmetallen verbinden und den H ausscheiden. Daher kommt es, dass Silber, Blei, Kupfer an H_2S-haltiger Luft anlaufen. Schwefelwasserstoff scheidet viele Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle aus, welche oft eigenthümliche Färbungen zeigen. Diese sind theils in Säuren und Schwefelammonium unlöslich, theils in Säuren unlöslich aber in Schwefelammonium löslich, theils in Säuren löslich aber im Wasser und in Schwefelammonium unlöslich, theils

endlich in Säuren, Wasser und Schwefelammonium löslich. Nach diesem verschiedenen Verhalten der Metalle zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden sie in gewisse Gruppen geschieden. Schwefelwasserstoff spielt daher bei der Scheidung und Erkennung der Metalle in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle.

Anwendung nur in der analytischen Chemie.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_2, gelbliche ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, hat, wie das Wasserstoffsuperoxyd, bleichende Wirkung.

Typus Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$.

Sowie das Molekül Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ die Grundform für die Oxyde, Oxysäuren, Oxybasen und Oxysalze gibt, so stellt auch das Schwefelwasserstoffmolekül eine solche Grundform für viele Schwefelverbindungen vor.

Wird nämlich im Schwefelwasserstoffmolekül ein Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt, so gibt dies eine Sulfobase z. B.: $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$, Kaliumhydrosulfid.

Wird im H_2S-Molekül 1 Atom H durch ein elektronegatives Radical ersetzt, so entsteht eine Sulfosäure, ist das eine Atom H durch ein Metall, das andere Atom durch ein säurebildendes Radical vertreten, so entsteht ein Sulfosalz.

Ist endlich jedes H Atom durch dasselbe Radical vertreten, so entstehen die verschiedenen Sulfide. Z. B.:

K_2S Kaliumsulfid, Ag_2S Silbersulfid,

$\overset{''}{P}bS$ Bleisulfid, $\overset{''}{H}gS$ Quecksilbersulfid,

Cl_2S Chlorsulfid.

Sulfide. Der S ist in seinem chemischen Verhalten analog dem O, er bildet ganz ähnliche Verbindungen wie dieser. Die Sulfide entstehen auch in analoger Weise, wie die Oxyde:

1. Durch Erhitzen mit Schwefel:

$$Fe + S = FeS$$

2. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydroxyde oder Salze:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + H_2S = H_2O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$$

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + H_2O$$

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

3. Durch Reduction von Sulfaten mit glühendem Kohlenstoff:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Die Sulfide der leichten Metalle sind im Wasser löslich, die der schweren Metalle unlöslich. Die Sulfide des Cl, P, B, Si, Mg und Al werden durch Wasser zersetzt. Die meisten Schwefelmetalle gehen beim Erhitzen an der Luft in Sulfate oder in Schwefeldioxyd und Metalloxyd oder Metall über. (Rösten.)

Reactionen. Die meisten Metallsulfide entwickeln mit Salzsäure entweder in der Kälte oder beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Die wenigen Metallsulfide, welche durch HCl nicht zersetzt werden, verwandeln sich mit Salpetersäure oder Königswasser in Sulfate, worin dann die Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen geben sie eine Masse, welche mit Wasser befeuchtet auf Silberblech einen schwarzen Anflug zurücklässt.

Schwefel und Sauerstoff.

Man kennt folgende Oxyde und Säuren des Schwefels:

SO_2 Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid,
SO_3 Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure-Anhydrid,
H_2SO_3 schweflige Säure (Monothionige Säure),
H_2SO_4 Schwefelsäure (Monothion-Säure),
$H_2S_2O_3$ unterschwefelige Säure (Dithionige Säure),
$H_2S_2O_6$ Unterschwefelsäure (Dithionsäure),
$H_2S_3O_6$ Trithionsäure,
$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure,
$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure.

Von den Säuren sind nur die drei ersten von Wichtigkeit.

Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid. SO_2

Mol.-Gew. 64, Vol.-Gew. 32,
Dichte = 2 2 (Luft = 1).

Vorkommen. In den Exhalationen mancher Vulkane.

Darstellung.

1. Durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelmetallen an der Luft.
2. Durch Desoxydation der Schwefelsäure, indem man Metalle (Kupfer, Quecksilber, Silber) oder Kohle mit Schwefelsäure erhitzt.

Cu	+	$2H_2SO_4$	=	$CuSO_4$	+	$2H_2O$	+	SO_2
Kupfer		Schwefelsäure		Kupfersulfat		Wasser		Schwefeldioxyd

Oder:

C	+	$2H_2SO_4$	=	$2H_2O$	+	CO_2	+	$2SO_2$
Kohle		Schwefelsäure		Wasser		Kohlensäure		Schwefeldioxyd

Kohle wird gewöhnlich bei der Darstellung im Grossen verwendet.

Experimente. 1. Man bringt in einen Glaskolben Kupferschnitzel und concentrirte Schwefelsäure und erhitzt. Das dabei sich entwickelnde Gas kann man über Quecksilber auffangen Am bequemsten für den Experimentator ist aber das Auffangen des Gases an der Luft. Nachdem das Gas bedeutend schwerer ist als die Luft, lässt es sich wie das Chlor in offenen Flaschen auffangen, welche man auf dem Boden eines geräumigen, hohen, cylindrischen Glasgefässes aufstellt, und die Gasentwicklungsröhre bis auf den Boden reichen lässt.

2. Nachdem das Fläschchen gefüllt, wird die Luft auch aus dem grossen Gefäss verdrängt, indem das Schwefeldioxyd immer höher steigt. (Ist schwerer als die Luft.) Dieses erkennt man durch ein brennendes Wachskerzchen, welches sofort erlischt, wenn es in das Gas eingetaucht wird (Unterhält das Brennen nicht.)

3. Auf den Boden des grossen Gefässes bringt man eine rothe Rose; sie wird vollkommen gebleicht. (Bleicht Farbstoffe.)

4. Das mit SO_2 gefüllte Fläschchen wird mit dem Daumen geschlossen, herausgehoben und unter Wasser geöffnet. Das Wasser steigt in demselben langsam empor und füllt es allmälig ganz an. (Wird vom Wasser absorbirt.)

5. Auf den Boden des grossen Gefässes giesst man Wasser, welches mit blauer Lackmustinctur versetzt ist. Lackmus wird roth und später gebleicht.

6. Man leitet in einen geräumigen Ballon von verschiedenen Seiten SO_2 und H_2S; die beiden Gase zersetzen sich und es wird an den Wänden des Ballons reichlich S ausgeschieden.

7. Vollkommen trocknes (mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet) Schwefeldioxyd wird durch eine U förmige Röhre geleitet, die mit Schnee und Kochsalz (Kältemischung) umgeben ist; SO_2 wird zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

8. Flüssiges SO_2 in kaltes Wasser gegossen, bringt dasselbe zum Gefrieren.

9. Man bringt etwas Quecksilber in ein dünnwandiges und enges Proberöhrchen, umwickelt dasselbe mit Baumwolle und giesst flüssiges SO_2 darauf. Das Quecksilber erstarrt, sobald man durch Blasen das Verdampfen beschleunigt. (Erzeugt durch Verdunsten grosse Kälte.)

10. Ein Weingeistthermometer, in gleicher Weise behandelt, sinkt auf $-60°$.

Eigenschaften. Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, von erstickendem Geruch, schwerer als die Luft, hat die Dichte 2·2. Es unterhält das Brennen und Athmen nicht, bewirkt eingeathmet Husten und Erstickungszufälle. Wird bei $-10°$ oder einem Druck von 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung hohe Kältegrade erzeugt. Wasser absorbirt bei $15°$ das 44fache seines Volumens. Die Lösung reagirt sauer und enthält H_2SO_3, schweflige Säure, welche an der Luft O anzieht und sich in H_2SO_4 verwandelt.

Schwefeldioxyd, sowie schweflige Säure bleichen organische Farbstoffe, womit sie farblose Verbindungen eingehen. Die Farbe kehrt wieder zurück, sobald man die schweflige Säure durch Schwefelsäure austreibt. (Die gebleichte Rose, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, wird wieder roth.)

SO_2 mit H_2S zersetzen sich gegenseitig:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_3,$$

daher beim Zusammentreffen beider S ausgeschieden wird.

Schweflige Säure verhindert die Gährung und Fäulniss, und wirkt reducirend, indem sie den sauerstoffhältigen Körpern den Sauerstoff entzieht und in Schwefelsäure übergeht.

Anwendung. Man benützt das Schwefeldioxyd, sowie dessen Lösung im Wasser, die schweflige Säure, zum Bleichen der Wolle, Seide, Strohwaaren und Badschwämme, welche Gegenstände durch Cl nicht gebleicht werden können. Die mit SO_2 gebleichten Sachen müssen aber sehr gut ausgewaschen werden, damit die Farben nicht wieder erscheinen. Ferner zum Conserviren des Weins, des Hopfens und thierischer Stoffe. Zum Feuerlöschen in Kaminen und geschlossenen Räumen. (Bucher's Feuerlöschdosen.)

Die schweflige Säure, H_2SO_3, ist nur in Lösung bekannt.

Die schwefligsauren Salze oder Sulfite werden erhalten durch Einleiten von SO_2 in Wasser, worin eine Base gelöst oder suspendirt ist. Die Sulfite der Alkalimetalle sind löslich, die andern unlöslich. Sie verwandeln sich an der Luft durch O-Aufnahme in Sulfate.

Reaction. Alle Sulfite entwickeln, mit Salzsäure erwärmt, SO_2, welches durch den Geruch erkannt wird.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure-Anhydrid. SO_3.

Mol.-Gew. = 80.

Darstellung. SO_3 bildet sich, wenn ein Gemenge von SO_2 und O über schwachglühenden Platinschwamm geleitet wird. $SO_2 + O = SO_3$. Am zweckmässigsten erhält man es durch schwaches Erhitzen von Vitriolöl, $H_2SO_4 + SO_3$, wobei SO_3 entweicht. Man erhitzt Vitriolöl in einer Retorte und steckt den Retortenhals in eine trockene gut abgekühlte Vorlage. In der Vorlage und schon im Retortenhalse verdichtet sich das Schwefeltrioxyd als weisse asbestartige Masse.

Experimente. 1. Man streut in die SO_3 enthaltende Vorlage Schwefelblumen. Es bilden sich an den Wänden verschiedenfärbige Flecken Schwefel geht mit SO_3 gefärbte Verbindungen ein.

2. Das im Retortenhalse krustenartig haftende SO_3 wird ins Wasser geworfen; es entsteht ein Zischen, als ob ein glühendes Metall hineingegeben worden wäre.

Eigenschaften. Das Schwefeltrioxyd ist eine weisse krystallinische Masse, welche an der Luft stark raucht, indem es sich bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt, die Wasserdämpfe der Luft ver-

dichtet und sich mit ihnen verbindet. Schmilzt bei 25° und siedet bei 35°. Vereinigt sich mit Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung (daher das Zischen) zu Schwefelsäure: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$. Röthet im vollkommen trockenen Zustande Lackmuspapier nicht. Wird in der Glühhitze in SO_2 und O zerlegt.

Schwefelsäure.

Man unterscheidet eine englische Schwefelsäure und eine rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure.

a) Englische Schwefelsäure, H_2SO_4.

Mol.-Gew. = 98.
Dichte = 1·84 (Wasser = 1).

Darstellung. Die englische Schwefelsäure, auch schlechtweg nur Schwefelsäure genannt, wird durch Oxydation des Schwefeldioxyds mit Salpetersäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Luft dargestellt.

Zu diesem Behufe wird Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt, und dieses durch Salpetersäure oxydirt, wobei sich H_2SO_4 bildet:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{2NO_2}$$

Das hiebei entstandene Stickstoffperoxyd wird aber bei Gegenwart von Wasserdämpfen wieder in Salpetersäure verwandelt, welche abermals oxydirend wirkt:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO}$$

Das hiebei entstandene Stickstoffoxyd wird aber bei Gegenwart von Luft wieder in Stickstoffperoxyd verwandelt:

$$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{NO_2}$$

Nachdem aus dem Stickstoffperoxyd immer wieder Salpetersäure entsteht, so könnte eigentlich mit einer kleinen Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Menge Schwefelsäure erzeugt werden, wenn nicht doch immer unvermeidliche Verluste stattfinden würden, deshalb muss Salpetersäure in geringer Menge immer zugegeben werden.

Experiment. Um die Bildung von Schwefelsäure im Kleinen zu zeigen, leitet man in einen grossen Ballon, auf dessen Boden man etwas rauchende Salpetersäure bringt, aus einem Kolben durch Erhitzen von Cu mit H_2SO_4 erzeugtes SO_2 und aus einem anderen Kolben Wasserdämpfe, Luft kann durch ein Kautschukrohr von Zeit zu Zeit eingeblasen werden. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden etwas verdünnte Schwefelsäure an, womit man die geeigneten Versuche anstellen kann.

Fabriksmässig wird die Schwefelsäure in einer eigenen Anlage, dem Bleikammernapparat (Fig. 8), erzeugt, welcher aus folgenden Theilen besteht:

1. Aus einem Ofen F, in welchem durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelmetallen, besonders Schwefelkies, SO_2 erzeugt wird. Mittelst des brennenden S erhitzt man in Tiegeln ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, wobei sich Salpetersäure und Stickstoffperoxyd entwickelt, die mit SO_2 und Luft gemengt durch ein weites Rohr in einen Kühlapparat und dann in den

2. Denitrificateur, C, gelangen, einen mit Coaksstücken gefüllten Kasten, in welchem von oben, M, ein Strom von Schwefelsäure, welche Stickstoffperoxyd und Salpetersäure enthält, eintritt. Das SO_2 entzieht hier der Schwefelsäure die Stickstoffverbindungen und gelangt mit diesen in eine Reihe von

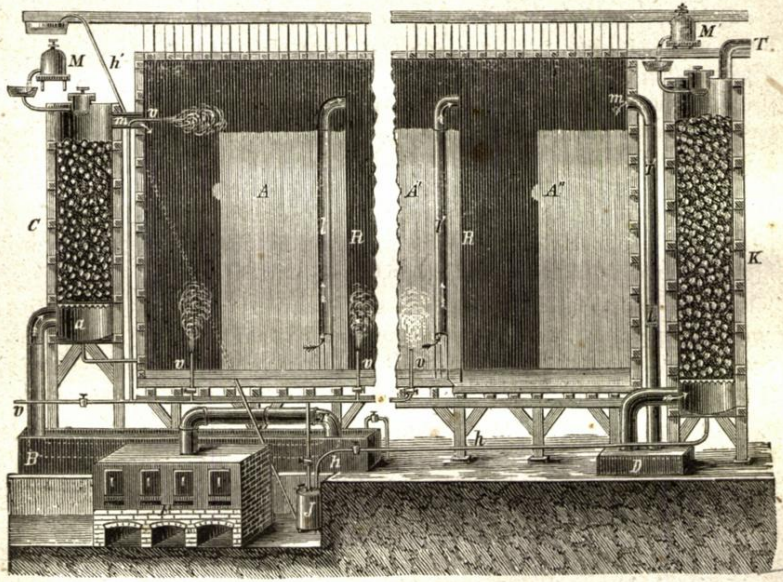


Fig. 8.

3. Bleikammern, welche durch Rohre mitsammen in Verbindung stehen. A, A', A''. In diesen nun geht die Bildung von Schwefelsäure vor sich unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, die durch verschiedene Röhren, v, v, einströmen und auch die Mischung der Gase veranlassen.

4. Der letzte Apparat, K, hat den Zweck, den aus den Kammern ausströmenden Gasen das mitübergerissene Stickstoffperoxyd zu entziehen. Er ist gefüllt mit Coaks, über welche concentrirte Schwefelsäure fliesst, welche die Stickstoffverbindungen aufnimmt und dann wieder in den Denitrificateur geleitet wird.

Auf dem Boden der am tiefsten liegenden Kammer sammelt sich eine Säure, Kammersäure, von 1·5 spec. Gewicht an, welche durch Eindampfen in Bleipfannen concentrirt wird, wodurch man die Pfannensäure, von 1·72 spec. Gewicht, erhält, welche schon zu vielen Zwecken

verwendet werden kann. Die letzte Concentration muss in Platin- oder Glasgefässen vorgenommen werden, weil durch die concentrirte Säure das Blei angegriffen wird.

Eigenschaften. Die so erhaltene sogenannte englische Schwefelsäure hat ein spec. Gewicht von 1·8 und enthält noch immer etwas Wasser, häufig auch Bleisulfat, herrührend von den Bleipfannen, welches sich beim Verdünnen der Säure als weisser Niederschlag ausscheidet. Nicht selten enthält sie auch Arsen- und Stickstoffverbindungen. Durch Destillation wird sie gereinigt.

Die reine Schwefelsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 1·84 spec. Gewicht, siedet bei 326° und wird unter 0° fest. Sie ist sehr hygroskopisch, zieht Wasser aus der Luft an, das 15fache ihres Gewichtes. Deshalb dient sie zum Austrocknen von Gasen und anderen Substanzen, welche man neben Schwefelsäure in einen geschlossenen Raum bringt (Exsiccator).

Ebenso entzieht sie vielen organischen Substanzen die Elemente des Wassers und verkohlt sie. Zucker, Holz etc. wird von ihr geschwärzt. Giesst man Schwefelsäure in's Wasser, so erhitzt sich dieses oft bis zum Kochen, gleichzeitig tritt Volums-Verminderung ein. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dass Schwefelsäure sich noch mit einem und mehr Molekülen Wasser verbindet und sogenannte Hydrate bildet, wie $H_2SO_4 + H_2O$, $H_2SO_4 + 2H_2O$.

Die Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur oder bei einer Temperatur, welche unter ihrem Kochpunkte liegt, die stärkste Säure und zersetzt fast alle Salze anderer Säuren, indem sich die betreffenden Sulfate bilden und die andere Säure ausgetrieben wird.

b) Die rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser oder böhmische Schwefelsäure, auch Vitriolöl genannt, ist Schwefelsäure mit einer veränderlichen Menge SO_3, daher $= H_2SO_4 + xSO_3$.

Darstellung. Man stellt sie aus dem Eisenvitriol, vorzugsweise in Sachsen (Nordhausen) und Böhmen, dar, daher der Name.

Der Eisenvitriol wird aus den Schwefel-Abbränden, FeS, durch Verwittern an feuchter Luft erhalten.

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_4} = \underset{\text{Eisenvitriol}}{FeSO_4}$$

Durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man den Vitriol krystallisirt.

Der Vitriol wird dann calcinirt, d. h. an der Luft zur Vertreibung des Krystallwassers erhitzt, dabei nimmt er noch O auf und verwandelt sich in basisches Sulfat.

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{2FeSO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{basisches Eisensulfat}}{Fe_2S_2O_9}$$

Der calcinirte Vitriol wird hierauf in birnförmigen Steinzeugretorten (Fig. 9) erhitzt, und die Dämpfe von SO_3 in Vorlagen geleitet, in welchen sich etwas Wasser oder englische Schwefelsäure befindet, wovon das SO_3 aufgenommen wird und Vitriolöl entsteht.

$$\underset{\text{basisches Eisensulfat}}{Fe_2S_2O_4} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2SO_3}$$

$$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{2SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Vitriolöl}}{H_2SO_4} + SO_3$$

Das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd kommt als rothe Anstreicherfarbe unter dem Namen Engelroth oder Colcothar in den Handel.

Eigenschaften. Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, von 1·9 spec. Gew. Sie stösst an der Luft schwere weisse Dämpfe (SO_3) aus, daher sie auch rauchende Schwefelsäure heisst. Bei 0° setzen sich aus derselben Krystalle ab von der Zusammensetzung $H_2S_2O_7$. Die Affinität zu Wasser ist bei dieser Säure viel grösser, als bei der englischen, daher die Wärmeentwicklung beim Vermischen mit Wasser eine viel bedeutendere ist, so dass man beim Eingiessen derselben ein Zischen hört. Die übrigen Eigenschaften sind wie bei der englischen, nur ist sie stärker als diese.

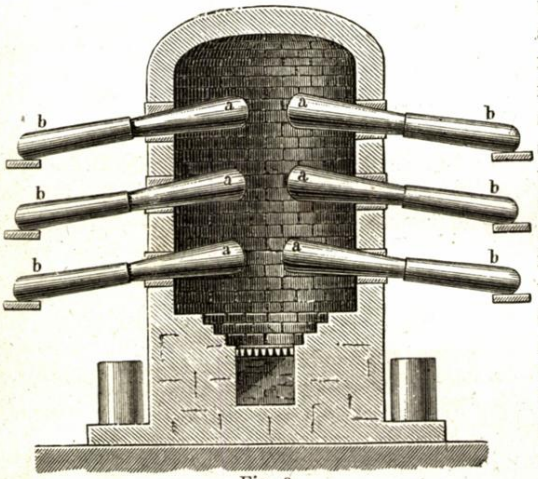


Fig. 9.

Anwendung. Die Schwefelsäure findet unter allen Säuren die verbreitetste Anwendung. Die Fabrikation fast aller wichtigen Chemikalien beruht auf der Anwendung von Schwefelsäure; ferners gebraucht man sie zum Beizen des Eisens, zur Scheidung des Goldes vom Silber, bei der Erzeugung der Stearinkerzen etc. Die rauchende Schwefelsäure wird fast ausschliesslich in der Färberei zum Auflösen des Indigos verwendet.

Schwefelsaure Salze oder Sulfate werden gewonnen:

1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde oder Sulfide.

2. Durch Verdrängung einer anderen Säure mittelst Schwefelsäure, wozu sich namentlich die Carbonate eignen, z. B.

$$\underset{\text{Magnesiumcarbonat}}{MgCO_3} + H_2SO_4 = \underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Wasser,}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Aber auch die meisten anderen Salze, wie: Chloride, Nitrate, Phosphate und Salze organischer Säuren geben mit Schwefelsäure Sulfate.

3. Durch Wechselwirkung zwischen zwei Metallsalzen, von denen das eine ein Sulfat ist, das andere ein Metall enthält, dessen Sulfat unlöslich oder schwer löslich ist. Z. B.

$$\underset{\text{Barium-chlorid}}{BaCl_2} + \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} = \underset{\text{Barium-sulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2NaCl}$$

4. Durch Oxydation von Sulfiden. Die meisten Schwefelmetalle oxydiren sich beim Erhitzen oder auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu Sulfaten. Z. B.

$$\underset{\text{Zink-sulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Sauer-stoff}}{O_4} = \underset{\text{Zink-sulfat}}{ZnSO_4}$$

Die meisten Sulfate sind im Wasser löslich. Unlöslich sind die Sulfate des Bleies, des Bariums und Strontiums. Die meisten Sulfate mit Ausnahme des Bleisulfats und der Sulfate der Kalium- und Calciumgruppe werden bei Rothglühhitze zersetzt und hinterlassen einen Rückstand, der ganz oder theilweise aus Metalloxyd besteht. Alle Sulfate werden durch Glühen mit Kohle zersetzt, und werden hiebei in Sulfide, Metalle, Oxyde oder Oxysulfide verwandelt. In der Glühhitze werden sie ebenfalls durch Borsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure zersetzt.

Reaction. Alle löslichen Sulfate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Die unlöslichen Sulfate werden durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Natriumsulfat übergeführt, worin sich die Schwefelsäure in der angegebenen Weise nachweisen lässt.

Unterschweflige Säure und ihre Salze.

Unterschweflige Säure $H_2S_2O_3$ ist nur in ihren Salzen bekannt. Die unterschwefligsauren Salze oder Hyposulfite werden dargestellt durch Kochen der Auflösung eines Sulfits mit Schwefel:

$$\underset{\text{Natrium-sulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Natrium-hyposulfit}}{Na_2S_2O_3}$$

Setzt man zu einem Hyposulfit eine Säure, so entweicht SO_2 unter gleichzeitiger Ausscheidung von S.

Die Hyposulfite lösen Silberchlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid mit Leichtigkeit auf. Wegen dieser Eigenschaft findet das Natriumhyposulfit in der Photographie Anwendung.

Dihydrische Säuren.

Die drei Säuren des Schwefels:

H_2SO_3 schweflige Säure,
H_2SO_4 Schwefelsäure,
$H_2S_2O_3$ unterschweflige Säure

enthalten 2 Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoff, sie heissen daher dihydrische Säuren und bilden zweierlei Salze:

1. Normale, worin beide Atome Wasserstoff entweder durch 2 Atome eines oder zweier einwerthigen Metalle, oder durch 1 Atom eines zweiwerthigen Metalles vertreten sind. Z. B.:

K_2SO_4 normales Kaliumsulfat,
$KNaSO_4$ Kaliumnatriumsulfat,
$\overline{Ca}SO_4$ Calciumsulfat.

2. Saure oder Hydrosulfate, in welchen nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwerthigen Metalles vertreten ist, z. B.:

$KHSO_4$ Kaliumhydrosulfat.

Bei allen diesen Reactionen findet man, dass die Atomgruppe SO_4 unangegriffen bleibt. Diese Gruppe bildet somit einen sogenannten Rest, den Schwefelsäurerest.

Ebenso die Gruppen: SO_3 Schwefligsäurerest und S_2O_3 Unterschwefligsäurerest.

Fasst man diese Säuren nach dem Wassertypus auf, so findet man, dass je 2 Wassermoleküle durch Vertretung zweier Wasserstoffatome, durch ein zweiwerthiges Radical, in ein Molekül vereinigt sind.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + SO = \left.\begin{matrix}H_2\\SO\end{matrix}\right\}O_2 \text{ schweflige Säure,}$$

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

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + SO = \left.\begin{matrix}H_2\\SO\end{matrix}\right\}SO \text{ unterschweflige Säure.}$$

Die zusammengesetzten Radicale SO und SO_2 sind zweiwerthig, denn sie haben beide noch 2 offene Verbindungs-Einheiten: —S—O— und —O—S—O—.

Betrachtet man obige Säuren in ihren Structurformeln, nämlich die Atome nach ihrer Werthigkeit verkettet, so erhält man:

$S<^{O-O-H}_{O-O-H}$ Schwefesäure.

$S<^{O-O-H}_{O-H}$ Schweflige Säure.

$S<^{O-S-H}_{O-O-H}$ Unterschweflige Säure.

In diesen Formeln sieht man, dass 2 Atome Sauerstoff unmittelbar mit 1 Atom Schwefel zusammenhängen, zu SO_2; diese Gruppe besteht also überall für sich allein. Daher kann man diese Säuren mit Rücksicht auf ihre Structur auch so schreiben:

$SO_2\{^{OH}_{OH}$ Schwefelsäure.

$SO_2\{^{OH}_{H}$ Schweflige Säure.

$SO_2\{^{SH}_{OH}$ Unterschweflige Säure.

Selen. Se.

At.-G. = 79·4; Dichte = 4·5.

Das Selen findet sich nur selten in der Natur vor, fast immer in Begleitung mit Schwefel, an einige Metalle wie Blei, Eisen, Kupfer gebunden. Man stellt es aus dem selenhaltigen Schlamme, der sich in den Bleikammern einiger Schwefelsäurefabriken absetzt, dar.

Das Se kann wie der Schwefel in drei verschiedenen Zuständen auftreten. Es erscheint gewöhnlich als bleigraue Masse von metallischem Glanze, schmilzt bei 217° und destillirt bei 700°. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaurother Flamme zu SeO_2 unter Entwicklung eines Geruches nach faulem Rettig. In seinen Verbindungen gleicht es dem Schwefel.

Tellur. Te.

At.-G. = 128; Dichte = 6·25.

Findet sich sehr selten frei, oder in Verbindung mit Gold, Silber, Blei oder Wismuth vor. Es ist zinnweiss, metallglänzend und spröde. Schmilzt bei 500° und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu TeO_2. Zeigt in den Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit S und Se.

Recapitulation.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe, die Sauerstoffgruppe, welche sich dadurch charakterisirt, dass 1 Atom eines jeden dieser Elemente mit 2 Atomen H zu ähnlichen Verbindungen zusammentritt. Sie sind daher alle zweiwerthig.

Ein Volum der gasförmigen Elemente verbindet sich mit je 2 Vol. H unter Verdichtung auf 2 Volume. Die analogen H-Verbindungen sind:

$$H_2O,\ H_2S,\ H_2Se,\ H_2Te,$$
$$H_2O_2,\ H_2S_2.$$

S, Se und Te zeigen dieselbe Abstufungen in der Affinität, wie Cl, Br, J.

Das Atomgewicht des Se ist nahe das Mittel von denen des S und Te, $\frac{32 + 128}{2} = 80$ (statt 79·4). Das Atomgewicht des O ist genau die Hälfte von dem des S, er besitzt die negativsten Eigenschaften und steht ungefähr in demselben Verhältnisse zu den drei anderen Elementen der Gruppe, in welchem sich das Fl zu Cl, Br und J befindet.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Grm. Schwefeleisen sind nothwendig zur Erzeugung von 11·2 Liter H_2S?

Antw.: 11·2 Liter H_2S wiegen, nachdem das Litergewicht des H_2S = Vol.-Gew. × 1 Krith = 17 × 0·0896 = 1·52 Grm. ist: 11·2 × 1·52 = 17 Grm. Ferner: $\underset{88}{FeS} + H_2SO_4 = FeSO_4 + \underset{34}{H_2S}$, aus 88 FeS erhält man 34 H_2S,

daher: $\begin{array}{l|l} FeS\ x & 17\ H_2S \\ H_2S\ 34 & 88\ FeS \end{array}$

$x = 44$ Grm. FeS.

2. Welchen Raum nehmen 17 Grm. H_2S bei 740mm Druck und 20° ein?

Antw.; 17 Grm. $H_2S = 17 : 1·52$ (Lit.-Gew.) = 11·18 Lit. $V_0 = 11·18$, $b = 740$, $t = 20$, daher nach der Formel 6., Seite 14:

$$V_t = \frac{760 \,.\, 11·18 \,.\, 1·0733}{740} = 12·32 \text{ Liter.}$$

3. Wie viel Liter SO_2 erhält man durch Auflösen von 126·8 Grm. Kupfer in Schwefelsäure?

Antw.; $\underset{63·4}{Cu} + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + \underset{64}{SO_2}$

Somit: $\begin{array}{l|l} SO_2\ x & 126·4\ Cu \\ Cu\ 63·4 & 64 \end{array}$

$x = 128$ Grm. SO_2

128 Grm. SO_2 nehmen so viel Liter ein, als das Litergewicht des SO_2 in 128 Grm. enthalten ist.

Das Litergew. von SO_2 ist = Vol.-Gew. × Krith = 32 × 0·0896 = 2·867; somit 128 : 2·867 = 44·6 Liter.

4. Welchen Raum nehmen 110·2 C. C. SO_2 bei 760mm Druck und 20° C. gemessen bei 760mm und 0° ein?

Antw.: 100 C. C. (Nach Formel 5.)

5. Wie viel Grm. H_2S erhält man aus 22 Grm. FeS, und welchen Raum nimmt dieser unter den Normalverhältnissen ein? (8·5 Grm. = 5·57 Lit.)

6. Wie viel Liter SO_2 entstehen durch Verbrennung von 16 Grm. S? (11·15 Lit.)

7. Wie viel Kg. H_2SO_4 erhält man der Theorie nach aus 100 Kg. S? (306 Kg.)

8. Wie viel Kg. S sind nöthig, um 100 Kg. H_2SO_4 zu erzeugen? (32·65 Kg.)

9. Wie viel Grm. FeS und wie viel Grm. H_2SO_4 sind erforderlich, um 17 Grm. H_2S zu erzeugen? (44 Grm. FeS und 49 Grm. H_2SO_4.)

4. Stickstoffgruppe.

Drei- und fünfwerthige Metalloïde.

Stickstoff. Nitrogenium. N.

Molekül $= \overset{N}{N}\}$; Mol.-Gew. $= 28$.

Atom $= N$; At.-Gew. $= 14$.

Vol.-Gew. $= 14$; Dichte $= 0{\cdot}97$.

Entdeckt von Rutherford, 1772, zuerst dargestellt aus der atmosphärischen Luft von Scheele und Lavoisier 1777. Von Pictet und Cailletet 1877 zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande mit Sauerstoff gemengt in der atmosphärischen Luft vor, welche nahezu $^4/_5$ Raumtheile davon enthält; in chemischer Verbindung im Ammoniak, in den Nitraten oder salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum, Salpeter), sowie in zahlreichen organischen Substanzen, namentlich im Thierkörper.

Darstellung. Man stellt den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft dar, indem man derselben den Sauerstoff durch eine Substanz entzieht, welche wegen ihrer Affinität sich gerne mit O verbindet, z. B. durch Verbrennen von Phosphor oder Alkohol in einem geschlossenen mit Luft gefüllten Raume.

Rein erhält man ihn durch Erhitzen von Ammoniumnitrit, wobei sich dieses Salz in Wasser und Stickstoff zersetzt:

$$\underset{\text{Ammonium-nitrit}}{NH_4NO_2} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stick-stoff}}{N_2}$$

Experimente. 1. Ein grosses, weites, cylinderförmiges Glasgefäss wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, auf das Wasser ein grosser flacher Kork und auf diesen ein Schälchen gelegt. In das Schälchen bringt man ein Stück abgetrockneten Phosphor und stürzt dann eine Glasglocke darüber, welche oben mit einem offenen Halse versehen ist (eine Flasche mit abgesprengtem Boden), so dass der Rand der Glocke auf dem Boden des Gefässes aufsteht, wobei das Wasser innerhalb und ausserhalb sich gleich hoch stellt. Dann zündet man den Phosphor mit einem erwärmten, durch den Hals eingeführten Glasstabe an und verschliesst den Hals sogleich mit einem luftdicht schliessenden Kork. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des O zu P_2O_5, welches sich schnell im Wasser

löst. Das Wasser steigt in der Glocke und nimmt ein Fünftel des von der Luft früher eingenommenen Raumes ein.

2. Nachdem man durch Nachgiessen von Wasser den Stand desselben innerhalb und ausserhalb der Glocke wieder gleich hoch gestellt, öffnet man den Kork und steckt ein brennendes Kerzchen hinein; dieses erlischt sogleich. (Unterhält das Brennen nicht und brennt selbst nicht.)

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, brennt nicht, unterhält weder das Brennen noch das Athmen, ist aber nicht giftig, wird bei 560 Atmosphären Druck und —140° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Ist etwas leichter als die atmosphärische Luft, Dichte = 0·97. 1 Liter = 1·254 Grm.

Verbindungen. Der N bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen, die aber in der Regel nur auf indirectem Wege gebildet werden; nur Wolfram und Titan verbinden sich in der Hitze direct unter Feuererscheinung mit demselben. Stickstoffgas charakterisirt sich daher auch durch keine Eigenschaft, welche auf einer Verbindungserscheinung beruht.

Der N verbindet sich mit anderen Elementen meistens nur im sogenannten Status nascendi, im Entstehungszustande, d. i. in jenem Momente, wo derselbe aus einer Verbindung austritt und gleichzeitig mit einem anderen ebenfalls austretenden Elemente zusammentrifft. Die Stickstoffverbindungen nennt man mit Ausnahme der Verbindungen mit den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe Nitride. Nur die Verbindungen mit H und O haben eine Beständigkeit, die anderen zersetzen sich oft von selbst oder durch die unbedeutendste Veranlassung meist explosionsartig.

Atmosphärische Luft.

Vol.-G. = 14·45; Dichte = 1.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von 76·9 Gew.-% N und 23·1 Gew.-% O; oder dem Volumen nach ein Gemenge von 79·9 Vol.-% N und 21 Vol.-% O. Die beiden Bestandtheile sind nicht chemisch verbunden, sondern nur gemengt. Dass die Luft keine Verbindung zwischen N und O ist, erhellt aus Folgendem:

1. Mischt man N und O in dem Verhältnisse, wie sie in der Luft enthalten sind, so erhält man Luft, welche alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzt, doch lässt sich weder eine Temperaturerhöhung noch eine Elektricitätserscheinung nachweisen, während dies doch bei jeder chemischen Vereinigung stattfindet; ebenso findet keine Volumverminderung statt, was sonst immer der Fall ist, wenn sich zwei Gase in ungleichen Volumen chemisch verbinden.

2. Die vom Wasser absorbirte Luft ist sauerstoffreicher, als die gewöhnliche atmosphärische Luft, indem sich der O leichter löst, als der N.

Diese Erscheinung würde nicht stattfinden, wenn die Luft eine Verbindung wäre, denn alsdann würden die beiden Gase in dem Verhältnisse absorbirt werden, in welchem sie in der Luft enthalten sind.

Ein Liter Luft wiegt bei 0^0 und 760^{mm} Druck 1·2936 Grm. Die Luft ist sonach 770mal leichter als Wasser.

Das gegenseitige Verhältniss von N und O hat man in freier Luft in allen Höhen, zu allen Tages- und Jahreszeiten, in allen Welttheilen, so gut wie unverändert gefunden.

Die Untersuchung der atmosphärischen Luft auf ihren Sauerstoffgehalt nennt man Eudiometrie, Luftgütemessung.

Ausser den genannten Bestandtheilen finden sich in veränderlicher Menge etwas Wasserdampf und Kohlensäure, sowie ganz unbedeutende Mengen von Ammoniak in der Luft. Durchschnittlich enthalten 100 Raumtheile Luft:

Stickstoff	78·35	Raumtheile
Sauerstoff	20·77	„
Wasserdampf	0·84	„
Kohlensäure	0·04	„

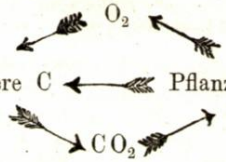
Der Sauerstoff bildet das Lebenselement der Luft; er unterhält das Athmen, die Verbrennung, ist thätig bei der Verwesung und Verwitterung. Der Stickstoff nimmt keinen Antheil an den chemischen Processen auf der Erde. Er mässigt die Oxydationserscheinungen, indem er als ein Verdünnungsmittel des Sauerstoffs fungirt, und wirkt überhaupt nur im physikalischen Sinne.

Der Wasserdampf der Luft ist sehr veränderlich. Er ist übrigens die Ursache der meteorologischen Erscheinungen der Luft, wie Tau, Regen, Schnee.

Der Kohlensäuregehalt der Luft ist nur geringen Schwankungen unterworfen. Kohlensäure entsteht bei der Verbrennung, Verwesung, Fäulniss und beim Athmungsprocess. Die ausgeathmete Luft enthält 100mal so viel Kohlensäure, wie die eingeathmete. Bei den genannten Processen wird O der Luft verbraucht und dafür Kohlensäure geliefert. Auf diese Weise müsste der O der Luft allmählig abnehmen und der Kohlensäuregehalt anwachsen. Dem ist jedoch nicht so. Den Ausgleich des gestörten Gleichgewichtes vermitteln die Pflanzen.

So wie das Thierleben ein Oxydationsprocess, so ist das Pflanzenleben ein Reductionsprocess. Die durch den Athmungsprocess erzeugte, sowie die durch andere Vorgänge in die Luft gebrachte Kohlensäure, wird von den Pflanzen aufgenommen, unter Einwirkung des Sonnenlichtes in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegt, ersterer in den Pflanzenkörper aufgenommen, letzterer an die Luft zurückgegeben.

Dies kann bildlich dargestellt werden:



Woraus hervorgeht, dass sich das Pflanzen- und Thierleben gegenseitig ergänzt.

Ein weiterer nie fehlender Bestandtheil der Luft ist Ammoniak, welches als gasförmiges Zersetzungsproduct thierischer Substanzen stets in geringer Menge (1—40 Milliontel) vorhanden ist.

Ausser den genannten Stoffen finden sich in der Luft auch kleine Mengen von Ozon; ferner gasförmige nicht näher erforschte Verbindungen, Zersetzungs- und Fäulnissproducte der verschiedensten Art, Miasmen genannt, und endlich feste Theilchen in Form eines feinen Staubes, sowohl mineralischen, als auch organischen Ursprungs, darunter organisirte Körper, wie Keime und Samen niederer, meist mikroskopischer Pflanzen und Thiere. Solche Keime bilden wahrscheinlich die sogenannten Ansteckungsstoffe oder Contagien, welche man bei epidemischen Krankheiten als Ursache der Verbreitung derselben annimmt.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak. NH_3.

Mol-Gew. = 17; Vol.-Gew. = 8·5.
Dichte = 0·59.

Vorkommen. Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich nur im Entstehungszustande zu Ammoniak. Dieses bildet sich bei der Fäulniss und trockenen Destillation stickstoffhältiger organischer Substanzen, und findet sich in geringer Menge in der Luft vor.

Darstellung. Man stellt dasselbe durch Erhitzen von Salmiak (Chlorammonium) mit gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) in Glasballonen dar, wobei sich Calciumchlorid bildet, während Wasser und Ammoniak entweicht:

$$\underset{\text{Salmiak}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{CaO_2H_2} = \underset{\text{Calcium-chlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3}$$

Experimente. 1. Für Versuche stellt man das Ammoniakgas am besten aus concentrirtem wässerigen Ammoniak (Salmiakgeist) dar, indem man dasselbe in einem Kolben mässig erhitzt und das Gas zum Trocknen durch eine mit gebrannten Kalkstücken gefüllte Woulff'sche Flasche leitet. Man fängt es unter Quecksilber auf, oder, da es leichter als Luft ist, in einem unten offenen Gefässe nach oben, durch Verdrängung der Luft.

2. Eine auf diese letztere Weise gefüllte Flasche wird mit dem Daumen verschlossen und unter Wasser, den Hals nach abwärts gekehrt, geöffnet. Das Wasser stürzt mit grosser Vehemenz in die Flasche und füllt sie ganz an. (Wird vom Wasser begierig absorbirt.)

3. In einem unter Quecksilber mit NH_3 gefüllten Cylinder spritzt man etwas rothe Lackmustinctur; diese steigt im Cylinder rasch empor und färbt sich blau. (Das Ammoniak reagirt alkalisch.)

4. In einen mit NH_3 gefüllten Cylinder bringt man ein Stückchen Eis; dieses schmilzt und das Ammoniak wird vom Wasser absorbirt.

5. In einem Stehkolben erhitzt man etwas Ammoniakflüssigkeit zum Kochen und leitet aus dem Gasometer O hindurch. Das mit O gemischte NH_3 Gas brennt nach dem Anzünden am Halse mit gelber Flamme.

6. In eine Kugelröhre bringt man ein Stückchen Kalium und leitet unter Erwärmen des Kaliums NH_3 darüber. Das Kalium überzieht sich mit einer braunen Kruste von Kaliumnitrid und der Wasserstoff entweicht, welcher an der Mündung der Röhre angezündet verbrennt.

7. Zwei gleich grosse Cylinder, wovon der eine mit HCl, der andere mit NH_3 gefüllt ist, werden mit den Mündungen übereinander gebracht; es erfolgt die Vereinigung beider Gase zu einem weissen Salze, Salmiak, unter Feuererscheinung.

Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und laugenartigem Geschmack. Es ist bedeutend leichter als die Luft, Dichte = 0·59. Es unterhält das Brennen und Athmen nicht: afficirt heftig die Nasenschleimhäute und Thränendrüsen. Brennt an der Luft nicht, wohl aber mit O gemischt. Es wird bei einem Druck von $6^1/_2$ Atmosphären, oder bei einer Abkühlung auf —40° flüssig und bei —80° fest. Beim Verdunsten des flüssigen Ammoniaks wird eine sehr grosse Verdunstungskälte erzeugt, worauf die fabriksmässige Darstellung des Eises beruht. (Carré'sche Eismaschine.)

Von Wasser wird Ammoniak ausserordentlich leicht absorbirt; 1 Vol. Wasser kann bei 15° 700 Vol. Ammoniakgas aufnehmen. Der Act der Absorption ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, bedeutender Vergrösserung des räumlichen Umfangs und Verminderung der Dichte verbunden. Die wässerige Lösung des Ammoniaks ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit, Aetzammoniak oder Salmiakgeist bekannt und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak riecht, und alle Eigenschaften des Gases besitzt. Ihre Dichte steht im umgekehrten Verhältnisse zu ihrer Concentration und schwankt zwischen 0·85 und 1; bei einer Dichte von 0·9 enthält sie 29% und bei einer Dichte von 0·96 10% Ammoniak.

Zur Darstellung des Aetzammoniaks im Grossen leitet man das Gas zuerst durch eine Woulff'sche Flasche mit lauem Wasser, um es zu waschen, und dann in eine grosse Flasche mit kaltem Wasser, um es zu absorbiren.

Ammoniakgas und Aetzammoniak verhalten sich ähnlich wie die Basen: laugenhafter Geschmack und Bläuung von rother Lackmustinctur.

In der That vereinigt sich das Ammoniak mit den Säuren zu Salzen, und zwar ohne Ausscheidung von Wasser. Z. B.

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{HCl} = \underset{\text{Salmiak}}{NH_4Cl}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\\text{säure}}}{HNO_3} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{nitrat}}}{NH_4NO_3}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}}}{H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{sulfat}}}{(NH_4)_2SO_4}$$

Alle diese Salze stimmen in ihrem Verhalten mit den Salzen des Kaliums und Natriums vollkommen überein. Man nimmt in diesen Verbindungen die Atomgruppe NH_4 Ammonium als zusammengesetztes Radical an, welches sich ähnlich wie Kalium und Natrium verhält.

Anwendung. Das Ammoniak wird als Ammoniakflüssigkeit zur Neutralisation der Säuren, zur Fällung von Metalloxyden, zum Reinigen der Kleider, zur künstlichen Erzeugung von Eis, in der Färberei und verschiedenen anderen Gewerben verwendet.

Reaction. Das Ammoniak erkennt man durch den Geruch, oder dadurch, dass man einen in verdünnte Salzsäure getauchten Glasstab darüber hält, um welchen sich dichte weisse Nebel bilden, von gebildetem Salmiak. Ist das Ammoniak in Verbindung, so muss es erst durch Vermischen mit gebranntem Kalk und Wasser in Freiheit gesetzt werden, um obige Reaction zu zeigen.

Fig. 10.

Theoretische Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ammoniaks.

1. Leitet man in einer \/förmigen, an einem Schenkel geschlossenen Glasröhre, in gleicher Weise, wie dies bei HCl geschehen ist, den galvanischen Strom durch Ammoniakflüssigkeit, welche mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wurde, so tritt am elektropositiven Pole der Stickstoff, am elektronegativen der Wasserstoff auf, welche man an den charakteristischen Eigenschaften erkennen kann.

2. Eine 1 Met. lange, an einem Ende geschlossene, am anderen Ende mit einem Glashahn versehene Röhre (Fig. 10) fülle man mit Chlor. Dann lasse man durch den Glashahn etwas höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit eintreten, mit der Vorsicht, dass keine Luft in die Röhre kommt. Das Chlor vereinigt sich mit dem H des NH_3 zu HCl und der Stickstoff wird frei. Auf dem offenen Theil der Röhre setzt man hierauf ein zweimal rechtwinkeliggebogenes enges Glasrohr, und taucht dessen anderes Ende in verdünnte Schwefelsäure. Durch Oeffnen des Glashahns wird vermöge des Luftdrucks die verdünnte Schwefelsäure in die Röhre gepresst und füllt dieselbe zu zwei Drittheilen an, das letzte Drittel bleibt mit Stickstoff gefüllt. Berücksichtigt man, dass die Röhre früher mit Cl gefüllt war, also drei Raumtheile eingenommen hat, und dass sich jedes Vol. Cl mit 1 Vol. H verbindet, so lehrt dieser Versuch, dass bei der Bildung von Ammoniak 3 Vol. H sich mit 1 Vol. N verbunden haben.

3. In eine Uförmige Röhre (Fig. 11), deren einer Schenkel offen, der andere dagegen in eine Spitze ausgezogen und durch einen Glashahn verschlossen ist, fülle man Quecksilber, so dass der geschlossene Schenkel damit gefüllt ist. In diesen bringe man bis zu $^1/_3$ desselben Ammoniakgas, und lasse, nachdem man den Stand des Quecksilbers in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt hat, durch dasselbe 10 Minuten lang den Funken einer Inductionsmaschine schlagen, dadurch wird NH_3 in H und N zerlegt, das Gas dehnt sich aus, und nachdem man das Quecksilber wieder in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt hat, findet man, dass das Gas sich auf das Doppelte ausgedehnt hat. Beim Oeffnen des Hahns wird durch Nachfüllen von Quecksilber im offenen Schenkel das Gas, als geruchloses brennbares Gas, Wasserstoff mit Stickstoff gemengt, ausströmen. Dieser Versuch lehrt uns, dass Wasserstoff und Stickstoff, zu Ammoniak vereinigt, nur halb so viel Raum einnehmen, als sie im freien Zustande erfüllen. Mit anderen Worten:

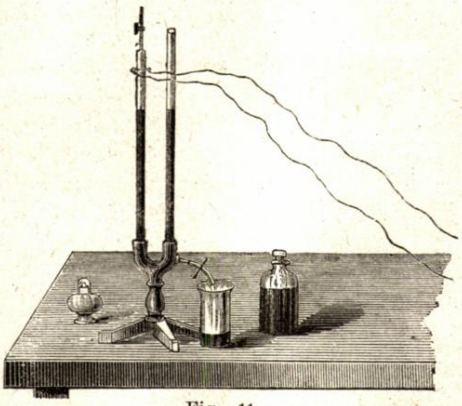


Fig. 11.

4 Vol. der elementaren Bestandtheile des Ammoniaks verdichten sich im Acte der Vereinigung zu 2 Vol. Ammoniak; oder 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff geben 2 Vol. Ammoniak.

Dieser Satz kann in folgender Weise bildlich ausgedrückt werden:

H	+	H	+	H	+	N	=	H_3N
1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.		1 Vol.		2 Vol.
Wasserstoff 3 Gew.-Theile						Stickstoff 14 Gew.-Theile		Ammoniak 17 Gew.-Theile

Es findet also bei der Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff eine Volumsverminderung von 4 : 2 statt.

Folgerungen.

Nachdem gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so enthält 1 Vol. Stickstoff ebensoviele Stickstoffmoleküle, als 1 Vol. Wasserstoff Wasserstoffmoleküle enthält. Nachdem ferner bei der Vereinigung von H mit N zu Ammoniak, doppelt so viele Ammoniakmoleküle entstehen, als Stickstoffmoleküle, und $^3/_2$mal so viele als Wasserstoffmoleküle vorhanden sind, so muss sich jedes halbe Molekül Sticktoff mit drei halben Molekülen Wasserstoff verbinden. Jedes Molekül Stickstoff besteht somit auch aus 2 Atomen, und 1 Molekül Ammoniak besteht aus 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff.

Die Bildung von Ammoniak kann daher in folgender Weise versinnlicht werden:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} N + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} N$$

1 Mol. + 1 Mol. + 1 Mol. + 1 Mol. = 1 Mol. + 1 Mol.
Wasserstoff Stickstoff Ammoniak

3 Vol. H = 3
1 Vol. N = 14
2 Vol. NH_3 = 17
1 Vol. NH_3 = 8·5.

Das Volumgewicht des Ammoniaks ist somit = 8·5.

Typus Ammoniak = $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} N$.

Sowie die H-Atome im HCl und im H_2O durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale ersetzt werden können, so kann auch im H_3N der H Atom für Atom durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden. Z. B. Cl_3N Chlorstickstoff, Br_3N Bromstickstoff, HJ_2N Dijodamid oder Jodstickstoff, K_3N Kaliumnitrid.

In allen diesen Verbindungen hält 1 Atom N stets 3 Atome eines einwerthigen Elements gebunden. Die atombindende Kraft des Stickstoffs ist somit = 3, und der Stickstoff ein dreiwerthiges Element = $\overset{\prime\prime\prime}{N}$.

Aehnliche Verbindungen wie der Stickstoff bilden Phosphor, Arsen, Antimon. Z. B. H_3P Phosphorwasserstoff, H_3As Arsenwasserstoff, H_3Sb Antimonwasserstoff; sowie die Chloride: PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ etc.

Daher sind auch P, As, Sb dreiwerthige Elemente, und das Ammoniak ist der Typus für die Verbindungen der dreiwerthigen Elemente.

Im Salmiak NH_4Cl hingegen sind mit 1 Atom N 5 Atome eines einwerthigen Elementes verbunden; dadurch charaktersirt sich der Stickstoff als fünfwerthiges Element = $\overset{V}{N}$.

Im Stickstoff sehen wir, dass derselbe mit wechselnden Valenzen oder Werthigkeiten auftritt, nämlich als dreiwerthig und fünfwerthig. Ein Gleiches zeigen auch P, As, Sb. Z. B. PCl_5, $AsCl_5$, $SbCl_5$.

Stickstoff und die Elemente der Chlorgruppe.

Chlorstickstoff. NCl_3, erhält man durch fortgesetztes Einleiten von Cl in eine Lösung von Salmiak:

$$NH_4Cl + Cl_6 = 4HCl + NCl_3.$$

Bildet eine ölartige, gelbe, im Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche in Berührung mit den meisten Körpern, als besonders Phosphor, Arsen, Oelen etc. oft auch von selbst, ohne äussere Veranlassung, mit der grössten Heftigkeit explodirt. Ist deshalb eine sehr gefährliche Substanz.

Durch Zusammenreiben von Jod mit Ammoniak bildet sich Jodstickstoff, NHJ_2, als braunes Pulver, welches, durch Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet, eine heftig explodirende Substanz gibt.

Stickstoff und Sauerstoff.

Man kennt folgende Oxyde und Säuren des Stickstoffs:

Oxyde:	Säuren:
N_2O oder $\begin{matrix}N\\\|\|\\N\end{matrix}\!\!>O$ Stickstoffoxydul;	
NO oder $O{=}N{-}$ Stickstoffoxyd;	
N_2O_3 oder $\begin{matrix}O{=}N\\O{=}N\end{matrix}\!\!>O$ Salpetrigsäureanhydrid;	HNO_2 oder $O{=}N{-}OH$ salpetrige Säure;
NO_2 oder $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>N-$ Stickstoffperoxyd;	
N_2O_5 oder $\begin{matrix}O\\O\\O\\O\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>O$ Salpetersäureanhydrid;	HNO_3 oder $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>N-OH$ Salpetersäure.

In den drei ersten Oxyden fungirt der Stickstoff als dreiwerthiges, in den beiden letzten als fünfwerthiges Element. Die beiden Säuren sind monohydrisch.

Salpetersäure.

Das Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, erhält man durch Einwirkung von Cl auf Silbernitrat:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{2AgNO_3} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Silberchlorid}}{2AgCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Salpetersäureanhydrid}}{N_2O_5}$$

Farbloser, fester Körper, der mit Wasser vereinigt, Salpetersäure gibt:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Salpetersäure. HNO_3 oder $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O.$

Bildung. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich nur im Entstehungszustande oder wenn durch ein Gemenge von N, O und Wasser-

dampf der elektrische Funke schlägt, zu Salpetersäure; im letzteren Falle bei gleichzeitiger Bildung von Ozon und Ammoniak, welches sich sogleich mit der Salpetersäure zu Ammoniumnitrat vereinigt. Die Bildung kann durch folgendes Schema versinnlicht werden:

$$\begin{matrix} N \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}O + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} NH_4 \\ NO_2 \end{matrix}O + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}O$$

1 Mol. Stickstoff — 2 Mol. Wasser — 2 Mol. Sauerstoff — Ammonium-nitrat — Ozon

Daraus erklärt sich der Umstand, dass nach Gewittern immer Ammoniumnitrat im Regenwasser nachgewiesen werden kann.

Salpetersäure, respective salpetersaure Salze, entstehen ferner bei der Fäulniss stickstoffhältiger organischer Substanzen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle der Kalium- oder Calciumgruppe. Es bildet sich hiebei vorerst Ammoniak, welches dann durch Sauerstoffaufnahme in Salpetersäure übergeht und mit der vorhandenen Base ein Nitrat bildet:

$$\underset{\text{Calcium-carbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_8} = \underset{\text{Calcium-nitrat}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Daher finden sich im gedüngten Boden immer salpetersaure Salze vor.

Darstellung. Man stellt die Salpetersäure durch mässiges Erhitzen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelsäure dar:

$$\underset{\text{Salpeter}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kalium-hydrosulfat}}{KHSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Nimmt man auf 2 Theile Salpeter 1 Theil Schwefelsäure, so erfolgt die vollständige Zersetzung der salpetersauren Salze erst bei einer sehr hohen Temperatur, so dass dabei ein grosser Theil der Salpetersäure in O und rothen Dampf von Stickstoffperoxyd zerfällt. Der O entweicht, während das Stickstoffperoxyd sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersänre bildet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Kalium-nitrat}}{4KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Kalium-sulfat}}{2K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{rauchende Salpetersäure}}{2(HNO_3 + NO_2)}$$

Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen bedient man sich einer tubulirten Retorte, deren Hals in einer Vorlage steckt. In die Retorte bringt man den Salpeter und die Schwefelsäure, und erhitzt, die Vorlage, in welche die Säuredämpfe treten, kühlt man mit kaltem Wasser. (Fig. 12.)

Zur Darstellung im Grossen wendet man den viel billigeren Chilisalpeter, $NaNO_3$, an, den man in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt, und die überdestillirende Säure in Woulff'schen Flaschen aus Steinzeug auffängt.

Experimente. 1. Lackmustinctur wird durch Salpetersäure roth.

2. Eine glühende Kohle in erhitzte, rauchende Salpetersäure getaucht, brennt darin lebhaft fort.

3. Gepulvertes Wismuth mit rauchender Salpetersäure übergossen, wird stürmisch unter Entwicklung von rothen Dämpfen gelöst.

4. Wolle wird gelb gefärbt.

5. Indigolösung wird gelb.

6. Gleiche Theile rauchende Salpetersänre und Alkohol werden in einem hohen Cylinder gemischt. Es findet stürmische Reaction unter Bildung von angenehm riechenden Oxydationsproducten und rother Dämpfe statt.

7. In ein Porzellanschälchen gebe man 2 Theile rauchende Salpetersäure und giesse dazu 1 Theil erwärmtes Nelkenöl; es findet lebhafte Entzündung und Verbrennung statt. (Vorsicht.)

8. Eisenvitriol wird braun gefärbt.

9. Auflösen von Kupfer, Quecksilber in mässig verdünnter Salpetersäure.

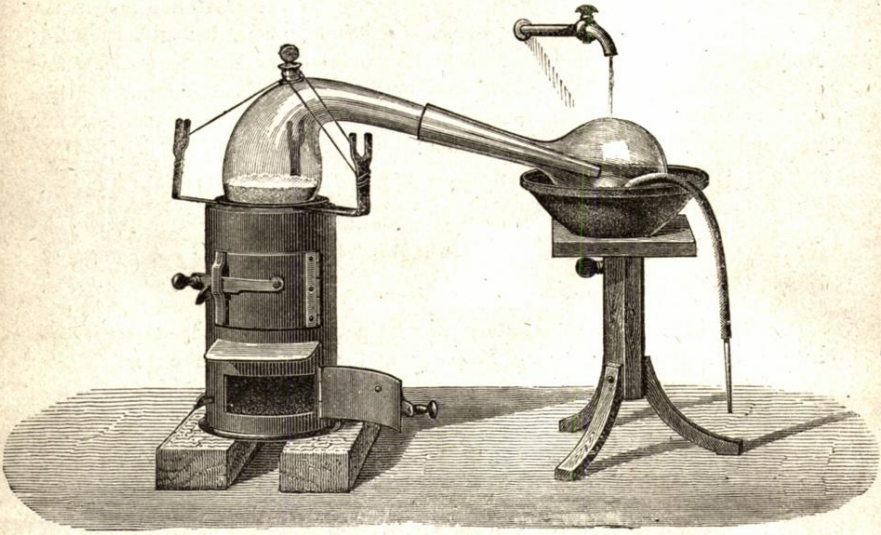


Fig. 12.

Eigenschaften. Die gewöhnliche Salpetersäure ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, einen stechenden Geruch und starksauren Geschmack hat. Ihre Dichte = 1·5. Sie siedet bei 86° unter theilweiser Zersetzung; ist überhaupt sehr leicht zersetzbar, und zerfällt schon durch Einwirkung des Sonnenlichtes in O und Stickstoffperoxyd, wodurch sie sich gelb färbt. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wodurch ihr Siedepunkt erhöht wird. Eine Mischung, welche bei 120° siedet, hat die Zusammensetzung $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$, ist also ein Hydrat und hat die Dichte 1·4. Diese ist die gewöhnliche Säure des Handels und ist viel beständiger als die normale.

Mit Wasser verdünnte Salpetersäure heisst Scheidewasser, weil sie Kupfer und Silber, nicht aber Gold auflöst, dieses also von jenen scheidet.

Die rothe, rauchende Salpetersäure ist gelb oder gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus und hat eine Dichte von 1·55. Sie wirkt noch stärker als die gewöhnliche.

Salpetersäure ist besonders beim Erwärmen ein ausserordentlich starkes Oxydationsmittel und wirkt mit grösserer oder geringerer Heftigkeit mit wenigen Ausnahmen auf alle Elemente ein. Die Nichtmetalle und von den Metallen Antimon, Zinn, Wolfram werden in Säuren, die übrigen Metalle aber in Nitrate verwandelt, indem sich gleichzeitig Stickstoffoxyd oder Stickstoffperoxyd bildet. Auch auf organische Stoffe wirkt sie heftig oxydirend ein. Auf einige derselben wirkt sie in der Weise ein, dass ein Theil des H in denselben durch NO_2 vertreten wird. Eine derartige Substituirung nennt man Nitrirung, und die entstandenen Verbindungen Nitroverbindungen.

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren und wird nur von der Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben.

Anwendung. Die Salpetersäure dient zum Auflösen und Aetzen der Metalle, zum Oxydiren vieler Substanzen, zur Fabrikation von Schwefelsäure, zum Scheiden von Gold, zum Färben, zur Erzeugung der Schiessbaumwolle und der Nitroverbindungen.

Königswasser oder Salpetersalzsäure heisst eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure mit 2—3 Theilen Salzsäure. Dieses Gemisch entwickelt freies Cl, denn:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{3HCl} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_3}$$

Es wirkt deshalb wie Cl, löst viele Metalle, auch Platin und Gold, den König der Metalle, auf, und heisst deshalb Königswasser.

Salpetersaure Salze oder Nitrate Die Nitrate haben nach der Werthigkeit des darin vorhandenen Metalls die Zusammensetzung:

$$\acute{M}NO_3,\ \acute{\acute{M}}(NO_3)_2 \text{ oder } \acute{\acute{\acute{M}}}(NO_3)_3 \text{ z. B.}$$
$$KNO_3,\ Cu(NO_3)_2,\ Bi(NO_3)_3 \text{ oder}$$
$$\left.\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}Cu\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}Bi\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Die Nitrate finden sich in der Natur ziemlich häufig vor. Die Bildung derselben wurde bereits erklärt.

Man stellt sie gewöhnlich durch Auflösen der Metalle, ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in Salpetersäure dar. Die normalen Nitrate sind alle im Wasser löslich, nur einige basische Nitrate sind

un- oder schwerlöslich. Sie haben einen kühlend-salzigen Geschmack, schmelzen leicht, werden beim Erhitzen zersetzt, indem sich O entwickelt. Sie wirken somit heftig oxydirend. Salpeter auf glühende Kohle gestreut verpufft, Kohle oder Schwefel, in geschmolzenen Salpeter geworfen, verbrennen mit grösster Lebhaftigkeit.

Reaction. Wird Salpetersäure oder eine Nitratlösung mit Schwefelsäure gemischt und dann ein Eisenvitriolkrystall zugesetzt, so färbt sich dieser braun und es entwickeln sich auch meist braune Dämpfe. Setzt man zu einem Gemenge von einer Nitratlösung und Schwefelsäure etwas Indigolösung und erhitzt, so verschwindet die blaue Farbe und macht einer gelben Platz.

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure). NO_2.

Diese Verbindung entsteht beim Vermischen von Stickoxydgas mit Luft oder O, und bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme oder Licht. Man stellt sie dar durch starkes Erhitzen von Bleinitrat in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase:

$$\underset{\text{Bleinitrat}}{Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{2NO_2}$$

Das Stickstoffperoxyd bildet gelbrothe Dämpfe, die sich beim Abkühlen zu einer rothgelben Flüssigkeit verdichten, welche bei 20° siedet, bei —9° farblos wird und bei —20° zu farblosen Krystallen erstarrt. Das Vol.-Gew. des Gases ist = 23, Dichte = 1·59. Die Dämpfe des Stickstoffperoxydes können nicht eingeathmet werden, sie röthen Lackmus und färben die Haut gelb. Mit Wasser in Berührung gibt es Salpetersäure und Stickoxyd:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

Von concentrirter Salpetersäure wird es absorbirt (rauchende Salpetersäure), welche dadurch rothgelb gefärbt wird.

Salpetrigsäureanhydrid, salpetrige Säure.

Salpetrigsäureanhydrid: N_2O_3, bildet sich beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff, oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl und Condensation der entstehenden gelbrothen Dämpfe durch starke Abkühlung. Salpetrigsäureanhydrid ist ein dunkelrothes Gas, das sich bei starker Abkühlung in eine dunkelblaue Flüssigkeit verwandelt. Mit wenig Wasser bildet sie salpetrige Säure: $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$. Diese ist ein unbeständiger Körper und im freien Zustande wenig gekannt.

Die Nitrite $\acute{M}NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}\acute{M}\\ NO\end{matrix}\right\}O$, erhält man meist durch Erhitzen oder durch Reduction der Nitrate, indem man z. B. Blei mit Kaliumnitrat schmilzt.

$$\underset{\text{Kalium-nitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Kalium-nitrit}}{KNO_2} + \underset{\text{Blei-oxyd}}{PbO}$$

Die Nitrite sind alle im Wasser löslich. Ihre wässrigen Lösungen absorbiren aus der Luft O und gehen in Nitrate über. Mit Säuren versetzte Lösungen von Nitraten wirken sowohl als Reductionsmittel, wie auch als Oxydationsmittel. Sie werden beim starken Erhitzen zersetzt, und verpuffen auf Kohle. Die mit Schwefelsäure angesäuerten Nitrite färben Jodkaliumkleister blau.

Stickstoffoxyd (Stickoxyd), NO.

Man stellt dieses Gas dar durch Einwirkung von Kupferspänen auf Salpetersäure, welche man mit 2 Theilen Wasser verdünnt.

$$\underset{\text{Kupfer}}{3Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat}}{3Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO}$$

Es ist ein farbloses Gas, dessen Vol.-Gew. = 15, Dichte = 1·038 ist. In Berührung mit Luft oder O verwandelt es sich sogleich in gelbrothe Dämpfe von Stickstoffoxyd:

$$NO + O = NO_2.$$

In Wasser ist es wenig löslich, von den Ferrosalzen wird es mit tiefbraunschwarzer Farbe absorbirt. Es unterhält das Brennen nicht, Phosphor und Schwefelkohlenstoff jedoch brennen darin lebhaft fort.

Experimente. 1. Stickoxydgas unterhält das Brennen eines Wachskerzchens nicht; färbt sich an der Luft braun.

2. In ein Fläschchen mit NO lässt man unter Wasser etwas Luft einströmen; Bildung der braunen Dämpfe, welche beim Schütteln mit Wasser wieder verschwinden. Dieses kann öfter wiederholt werden.

3. Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdämpfen in NO. Glänzende Lichterscheinung.

4. Absorption des NO durch eine Eisenvitriollösung.

Stickstoffoxydul (Stickoxydul), N_2O.

Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in einer Retorte. Das entweichende Gas wird unter warmem Wasser aufgefangen.

$$\underset{\text{Ammonium-nitrat}}{NH_4NO_3} = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stick-oxydul}}{N_2O}$$

Es ist ein farbloses Gas, von angenehmem Geruche und süsslichem Geschmacke. Das Vol.-Gew. = 22, Dichte = 1·524. Ist in kaltem

Wasser in ziemlicher Menge löslich. Wird mit einem Druck von 30 Atmosphären und 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei —80° siedet. Mit O oder Luft gemengt bildet es keine rothen Dämpfe. Es gibt an brennbare Körper mit Leichtigkeit seinen Sauerstoff ab. Die Verbrennungserscheinungen finden in diesem Gase fast ebenso lebhaft statt, wie in O. Es kann durch kurze Zeit eingeathmet werden. Bei 4—5 Minuten langem Einathmen wirkt es stark berauschend, es ruft Heiterkeit und lebhaftes Lachen hervor, weshalb es auch Lustgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, wirkt es schädlich. Es wird zuweilen als Betäubungsmittel angewendet.

Experimente. 1. Ein glimmender Span entzündet sich im Stickoxydulgas und brennt wie in O. Ebenso ein Kerzchen, Kohle etc.

2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist.

3. Stickoxydulgas mit Wasserstoff gemischt, gibt ein explodirendes Gemenge, wie Knallgas.

Beispiele und Aufgaben.

1. Welchen Raum nehmen 1000 c. c. Stickstoff, bei 757mm Barom. und 20° im feuchten Zustande gemessen, bei den Normalverhältnissen ein?

Antw.: Nach Formel 5. ist

$$V_0 = \frac{1000\ (757-17)}{760\ (1 + 0{\cdot}003665\ .\ 20)} = 919{\cdot}94 \text{ c. c.}$$

2. Wie viel Ammoniumnitrit braucht man zur Darstellung von 10 Lit. N?

Antw.: 10 Liter N wiegen:

$$1{\cdot}254 \text{ (Lit.-Gew.)} \times 10 = 12{\cdot}54 \text{ Gr.}$$

und

$$\underset{64}{NH_4NO_2} = 2H_2O + \underset{28}{N_2}, \text{ daher:}$$

$$\begin{array}{r|l} NH_4NO_2\ x & 12{\cdot}54\ N \\ N\ 28 & 64\ NH_4NO_2 \end{array}$$

$$x = 28{\cdot}66 \text{ Grm. Ammoniumnitrit.}$$

3. Wie viel Salmiak braucht man, um 50 Kg. 25procentige Ammoniak-Flüssigkeit darzustellen, und wie viel Wasser muss in die Vorlage gegeben werden?

Antw.:

$$\underset{2\ .\ 53{\cdot}5}{2NH_4Cl} + CaO = CaCl_2 + H_2O + \underset{2\ .\ 17.}{2NH_3}$$

Aus 53·5 Gewichts-Theile Salmiak erhält man 17 Gewichts-Theile Ammoniak, daher:

$$\begin{array}{r|l} NH_4Cl\ x & 50 \text{ Ammoniakfl.} \\ \text{Ammoniakfl. } 100 & 25\ NH_3 \\ NH_3\ 17 & 53{\cdot}5\ NH_4Cl \end{array}$$

$$x = 50\ .\ 25\ .\ 53{\cdot}5 : 1700 = 39{\cdot}33 \text{ Kg. } NH_4Cl.$$

50 Kg. 25procentige Ammon-Flüssigkeit enthält 12·5 Kg. Ammoniak, daher braucht man 50 — 12·5 = 37·5 Kg. Wasser.

4. Wie viel Kg. Salpeter und wie viel Kg. Schwefelsäure sind nothwendig, um 20 Kg. concentrirte Salpetersäure zu erzeugen?

Antw.: $KNO_3 + H_2SO_4 = HHSO_4 + HNO_3$
101 98 63, daher:

$KNO_3\ x \mid 20\ HNO_3$
$HNO_3\ 63 \mid 101\ KNO_3$

$x = 101.20 : 63 = 32{\cdot}06$ Kg. KNO_3

und: $H_2SO_4\ x \mid 20\ HNO_3$
$HNO_3\ 63 \mid 98\ H_2SO_4$

$x = 98.20 : 63 = 31{\cdot}11$ Kg. H_2SO_4.

5. Wie viel Liter Stickoxyd erhält man aus 189 Grm. HNO_3 mit Kupfer?

Antw.: $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$
504 60, daher:

$NO\ x \mid 189\ HNO_3$
$HNO_3\ 504 \mid 60\ NO$

$x = 22{\cdot}5$ Grm. NO.

22·5 Grm. NO = 22·5 : 1·344 (Lit.-Gew.) = 16·7 Lit.

6. Wie viel Lit. Stickoxydul erhält man aus 100 Grm. Ammoniumnitrat?

Antw.: $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$ daher:
80 44,

$N_2O\ x \mid 100\ NH_4NO_3$
$NH_4NO_3\ 80 \mid 44\ N_2O$

$x = 4400 : 80 = 55$ Grm. N_2O.

55 N_2O = 55 : 1·97 (Lit.-Gew.) = 27·9 Liter N_2O.

7. Wie viel Liter Stickstoff erhält man aus 28·66 Grm. Ammoniumnitrit? Antw.: 10 Liter.

8. Wie viel Kg. 20% Ammoniakflüssigkeit erhält man aus 30 Kg. Salmiak? (47·66 Kg.)

9. Wie viel Kg. Salpetersäure erhält man aus 50 Kg. Salpeter? (31·19 Kg.)

10. Wie viel Kg. Chilisalpeter ($NaNO_3$) sind nöthig, um 30 Kg. Salpetersäure zu erzeugen? (40·48 Kg.)

11. Wie viel Kupfer braucht man zur Herstellnng von 3 Liter Stickoxyd? (12·7 Grm.)

12. Wie viel Ammoniumnitrat braucht man zur Erzeugung von 10 Liter Stickoxydul? (36·14 Grm)

Phosphor, P.

Molekül $= \left.\begin{matrix} P_2 \\ P_2 \end{matrix}\right\}$; Mol.-Gew. $= 124$
Atom $= P$; Atom-Gew. $= 31$,
Vol.-Gew. $= 62$; Dampfdichte $= 4{\cdot}294$.

Der Phosphor wurde zuerst von Brandt in Hamburg 1669 aus dem Urin dargestellt. Hahn zeigte 1769 sein Vorkommen in den Knochen, und Scheele lehrte ihn daraus darstellen.

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Verbindungen, meist mit O und Metallen in der Form phosphorsaurer

Salze oder Phosphate vor. Durch Verwitterung der phosphorsäurehaltigen Mineralien, worunter der Apatit oder Phosphorit, $Ca_3(PO_4)_2$, das wichtigste ist, geht der Phosphor in die Ackererde über. Die Pflanzen nehmen denselben daraus auf und verwenden ihn hauptsächlich zur Bildung der Samen. Mit den Pflanzen geht er in die Thiere über, wo er sich in grösster Menge in den Knochen als Calciumphosphat ablagert. Ebenso findet sich P im Fleische, im Blute, in der Nerven- und Gehirnsubstanz, im Harn etc.

Gewinnung. Man gewinnt den Phosphor aus den Knochen, die aus $^1/_3$ organischen Substanzen (Leimsubstanz, Fett) und zu $^2/_3$ aus Calciumphosphat mit etwas Calciumcarbonat bestehen. Die Knochen werden zur Zerstörung der organischen Substanzen in einem Schachtofen weiss gebrannt und dann gepulvert. Das Pulver, die Knochenasche, etwa 80% Calciumphosphat enthaltend, wird in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Hiebei entweicht Kohlensäure, und es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps), während saures Calciumphosphat in die Lösung übergeht:

$$\underset{\text{Calcium-phosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Calciumsulfat}}{2\,CaSO_4} + \underset{\text{saures Calciumphosphat}}{CaH_4(PO_4)_2}$$

Die Lösung des sauren Calciumphosphat wird vom unlöslichen Calciumsulfat abgegossen und zur Syrupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver innig gemengt und dann in einen eisernen Kessel bis zum schwachen Glühen erhitzt, wobei das saure Calciumsulfat unter Abgabe von Wasser in Calciummetaphosphat übergeht:

$$\underset{\text{Calciumhydro-phosphat}}{CaH_4(PO_4)_2} - \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Calciummeta-phosphat}}{Ca(PO_3)_2}$$

Das Gemisch aus Kohle und Calciummetaphosphat wird in irdenen Retorten zur Weissgluth erhitzt, wobei das Calciummetaphosphat in der Weise reducirt wird, dass $^2/_3$ des Phosphorgehaltes gewonnen werden, während das letzte Drittel als Calciumphosphat zurückbleibt:

$$\underset{\text{Calciummeta-phosphat}}{3\,Ca(PO_3)_2} + \underset{\text{Kohle}}{10\,C} = \underset{\text{Calcium-phosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Kohlen-oxyd}}{10\,CO} + \underset{\text{Phos-phor}}{P_4}$$

Der Retortenhals, durch welchen die Phosphordämpfe und das Kohlenoxyd abziehen, taucht unter Wasser, welches sich in der Vorlage befindet. Das Kohlenoxyd entweicht in die Luft, während sich der Phosphor unter Wasser verdichtet. Dieser wird dann durch wiederholte Destillation aus gusseisernen Retorten, oder durch Filtration über Knochenkohle gereinigt und schliesslich in Stangenform gegossen.

Experimente. 1. Ein Stückchen abgetrockneter P wird in einem Schälchen angezündet und eine Glocke darüber gestürzt. Bildung von P_2O_5.

2. Ein kleines Stück P wird an der Tafel gerieben, die geriebenen Stellen leuchten im Finstern, das Stückchen P entzündet sich beim Reiben.

3. Man bringt P und Wasser in ein Kölbchen, erhitzt es gelinde; der P schmilzt im lauwarmen Wasser. Leitet man hierauf aus dem Gasometer O zum P, so verbrennt er unter Wasser.

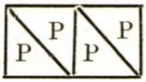
4. Man schüttelt P mit Schwefelkohlenstoff in einer Proberöhre, der P löst sich darin auf. Von dieser Lösung sprengt man mit einer Federfahne etwas auf einen Bogen Filtrirpapier. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs entzündet sich der auf dem Papier feinvertheilte P von selbst, das Papier wird verkohlt, verbrennt aber nicht.

5. Einige Stücke trockenen P bringt man in eine tubulirte Retorte, an den Retortenhals schliesst man eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre an, deren vertical absteigender Schenkel, mindestens 76^{cm} lang, unter Quecksilber taucht. Durch den Tubulus leitet man so lange trockenes Kohlensäuregas, bis alle atmosphärische Luft aus der Retorte verdrängt ist; dann setzt man in die Tubulatur luftdicht ein Thermometer ein, und erhitzt den Phosphor, am besten in einem Oelbade, auf 240°. Der P nimmt bald eine carminrothe Farbe an und zerfällt in rothes Pulver. (Rother Phosphor.)

6. Auf einer Eisenplatte erhitzt man ein Stückchen P, daneben etwas rothen P. Der gewöhnliche entzündet sich rasch, während der rothe P erst nach längerem Erhitzen zu brennen anfängt.

Eigenschaften. Man unterscheidet gewöhnlichen und rothen Phosphor.

1. Gewöhnlicher Phosphor. Der gewöhnliche P ist ein fester, durchscheinender, farbloser oder gelblichweisser, wachsglänzender Körper, der in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur aber weich wie Wachs ist, und sich schneiden lässt. Er schmilzt bei 44°, siedet bei 290° und verwandelt sich in ein farbloses Gas, dessen Dichte = 4·294, Vol.-Gew. = 62 ist. Daraus ergibt sich ein Moleculargewicht von 124. Nachdem aber sein At.-Gew. 31 ist, so stellt 1 Mol. P 4 Atome dar. Somit ist 1 Atom P nur halb so gross, wie 1 Atom H.

1 Mol. Phosphor =  = P_4 = 124

1 Vol. „ = = P_2 = 62

1 Atom „ = = P = 31.

Die Dichte des festen P ist = 1·83.

Der P verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; dabei oxydirt er sich zu Posphorigsäure-Anhydrid und leuchtet im Dunkeln mit bläulichem Lichte, dem er seinen Namen Phosphoros, Lichtträger, verdankt. Gleichzeitig macht sich ein eigenthümlicher, knoblauchartiger Geruch bemerkbar, welcher dem Oxydationsproducte angehört; P selbst ist geruchlos. Die bei der Oxydation des P an der Luft freiwerdende Wärme bringt grössere Massen zum Schmelzen; es kann sich dabei

die Temperatur bis zur Entzündung desselben steigern. Er entzündet sich schon bei 60° C. und verbrennt mit blendend weissem Lichte zu Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5. Die Entzündung erfolgt auch beim Reiben, oder wenn man ihn zwischen den Fingern hält, daher man bei allen Operationen mit P die grösste Vorsicht beobachten muss, denn er macht sehr gefährliche, tiefe Brandwunden. In feinvertheiltem Zustande entzündet er sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden. Unter Wasser bedeckt er sich mit einer weissen, aus einer zahllosen Menge mikroskopischer Krystalle bestehenden Schicht.

Phosphor ist ein heftiges und tödtliches Gift. Als Gegengift wird Chlorwasser mit gebrannter Magnesia angewendet.

Der Phosphor ist in Wasser ganz, in Alkohol fast unlöslich. Er löst sich in Aether, in fetten und ätherischen Oelen wenig, in Benzin und Petroleum ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in bedeutender Menge. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen des P krystallisirt er in farblosen Rhombendodekaëdern.

2. Der rothe Phosphor entsteht aus dem gewöhnlichen P, wenn er längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird, wobei sich die Phosphorstangen mit einer gelbrothen Kruste bedecken. Am besten stellt man ihn dar durch längeres Erhitzen von gewöhnlichem P in einer sauerstofffreien Atmosphäre auf 240—250°.

Der rothe Phosphor ist ein rothes bis rothbraunes Pulver, hat eine Dichte von 2·1, schmilzt erst bei 260° und geht, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wieder in gewöhnlichen P über. Er ist ohne Geruch und Geschmack und nicht giftig. Er verändert sich an der Luft nicht, leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 200°. Er ist in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen P, namentlich in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

In luftdicht verschlossenen Röhren anhaltend auf 360° erhitzt, verdampft er und bildet beim Erkalten schwarze, metallischglänzende Krystalle, deren Dichte = 2·34 ist. (Schwarzer Phosphor.)

Anwendung. Der Phosphor dient zur Vergiftung der Ratten und Mäuse, vorzüglich aber wegen seiner leichten Entzündbarkeit zur Erzeugung der Zündwaaren. Der rothe Phosphor dient zur Fabrikation der schwedischen Zündhölzchen.

Zündhölzchenfabrikation. Die in Rahmen eingeschraubten Hölzchen werden mit dem vorspringenden Ende zuerst in geschmolzenen Schwefel, Stearin oder Paraffin getaucht, dann erst in die Zündmasse. Die Zündmasse, welche das Köpfchen der Zündhölzchen bildet, bereitet man durch Vermischen von Leim oder Gummi mit Phosphor und einem sauerstoffreichen Körper, welche Substanzen man mit heissem Wasser zu einem gleichmässigen syrupdicken Brei anrührt. Als sauerstoffreiche Körper verwendet man Mennig mit Salpetersäure, Braunstein, Salpeter, Kaliumchlorat. Nach dem Tunken werden die Hölzer vorsichtig getrocknet. Beim Anstreichen der Hölzchen entzündet sich zunächst der Phosphor und verbrennt durch Aufnahme von O aus dem

ihn umgebenden sauerstoffreichen Körper, und trägt die Verbrennung auf den Schwefel, dieser auf das Hölzchen über.

Die schwedischen Zündhölzchen enthalten im Köpfchen keinen P, sondern Kaliumchlorat, Schwefel und ein Bindemittel, während die Reibfläche mit einem Gemenge von rothem P, Schwefelantimon, Glaspulver und Leim überzogen ist.

Verbindungen. Der P verbindet sich mit H und N nur indirect, mit fast allen anderen Elementen aber direct, häufig unter Feuererscheinung. Man nennt die Phosphorverbindungen meistens Phosphide.

Phosphor und Wasserstoff.

Man kennt dreierlei Verbindungen des P mit H:

H_3P gasförmiger Phosphorwasserstoff
H_4P_2 flüssiger „ „
H_2P_4 fester „ „

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, H_3P.

Dieser kann dargestellt werden:

1. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure:

$$\underset{\text{phosphorige Säure}}{4\,H_3PO_3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{3\,H_3PO_4} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H_3P}$$

2. Durch Erhitzen von P mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd:

$$\underset{\text{Phosphor}}{P_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3\,KOH} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Kaliumhypophosphit}}{3\,KH_2PO_2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H_3P}$$

3. Durch Zusammenbringen von Calciumphosphit mit Wasser:

$$\underset{\text{Calciumphosphit}}{2\,Ca_3P_2} + \underset{\text{Wasser}}{14\,H_2O} = \underset{\text{Calciumhypophosphit}}{CaH_4(PO_2)_2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{5\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_8} + \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{2\,H_3P}$$

Das nach den letzteren beiden Methoden dargestellte Phosphorwasserstoffgas enthält stets flüssigen Phosphorwasserstoff beigemengt. Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos und besitzt einen widerlichen, knoblauchartigen Geruch. Es ist brennbar und verbrennt mit leuchtender Flamme und unter Bildung von weissen Rauchringen zu P_2O_5 und Wasser. Wenn demselben flüssiger Phosphorwasserstoff beigemengt ist, wie dies bei den obigen Darstellungsarten der Fall ist, so entzündet es sich an der Luft von selbst. Im reinen Zustande ist es nicht selbstentzündlich. Leitet man es durch Alkohol, oder lässt man es einige Zeit am Lichte stehen, oder bringt man es mit Kohle oder Schwefel in Berührung, so verliert es die Selbstentzündlichkeit. Mol.-Gew. = 34, Vol.-Gew. = 17, Dichte = 1·178.

Es reagirt nicht basisch wie NH_3, jedoch gleicht es diesem insoferne, als es analog dem NH_3 mit HBr und HJ krystallisirbare Verbindungen eingeht, z. B. Jodphosphonium PH_4J, welche den Ammoniumverbindungen entsprechen. Durch Wasser oder Basen werden diese Salze zerlegt.

Experimente. 1. Zur Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff füllt man einen Glaskolben auf $^2/_3$ mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, fügt ein Stück P zu und etwas Aether, um durch dessen Verdampfen die atmosphärische Luft zu vertreiben. Man verschliesst hierauf den Kolben mit einem Kork, welcher mit einer Gasentwicklungsröhre versehen ist. Die Röhre mündet mit dem äusseren Ende unter Wasser. Beim Erhitzen des Kolbens entwickelt sich das Gas regelmässig in Blasen, welche, sowie sie an die Luft gelangen, sich entzünden und schöne weisse Dampfringe erzeugen, welche, sich immer mehr erweiternd, in die Luft steigen. Mischt man zur Kalilauge die doppelte Menge Alkohol, so entwickelt sich das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas; durch N_2O_3 wird es wieder entzündlich.

2. In ein nach unten sich trichterförmig verengendes Glas gibt man Wasser und ein Stück Phosphorcalcium; es entwickelt sich sofort selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und zwar durch längere Zeit.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, H_4P_2, ist in dem nach den letzten Methoden dargestellten gasförmigen Phosphorwasserstoff enthalten und scheidet sich daraus beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre als eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ab. Er ist selbstentzündlich und eine Spur seines Dampfes reicht hin, auch andere verbrennliche Gase, wie H, H_3P etc., selbstentzündlich zu machen.

Festen Phosphorwasserstoff, H_2P_4, erhält man als gelbes, flockiges Pulver, durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit warmer, concentrirter Salzsäure. Entzündet sich erst bei 160°.

Phosphor und Chlor, Brom, Jod.

Phosphortrichlorid, PCl_3, erhält man durch Einwirkung eines langsamen Stromes von Cl auf geschmolzenen P;

Phosphorpentachlorid, PCl_5, aber durch Einwirkung eines Ueberschusses von Cl auf P oder PCl_3.

PCl_3 ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, siedet bei 78°, zersetzt sich mit Wasser in HCl und phosphorige Säure: $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$.

PCl_5 ist eine gelbliche krystallinische Masse von angreifendem Geruche, siedet bei 150°, zersetzt sich in Berührung mit Wasser in HCl und Phosphorsäure: $PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4$.

Es absorbirt aus der Luft Wasser und bildet dann Phosphoroxychlorid, PCl_3O:

$$PCl_5 + H_2O + 2HCl + PCl_3O.$$

Dieses ist eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 110° siedet.

Bromide und Jodide des Phosphors.

Durch Auflösen von P und Br, oder von P und J im Atomverhältniss in Schwefelkohlenstoff erhält man:

PBr_3 Phosphortribromid
PBr_5 Phosphorpentabromid, dann
PJ_2 Phosphordijodid,
PJ_3 Phosphortrijodid.

Sie werden ebenfalls durch Wasser zersetzt. Anwendung der Haloidverbindungen des Phosphors in der organischen Chemie.

Phosphor und Sauerstoff.

Es gibt folgende Anhydride und Säuren des Phosphors:

P_2O_3 oder $\begin{matrix} O{=}P \\ O{=}P \end{matrix}\!>\!O$ Phosphorigsäureanhydrid oder Phosphortrioxyd,

P_2O_5 „ $\begin{matrix} O{=}P{=}O \\ \diagdown\ \diagup\ O \\ O{=}P{=}O \end{matrix}$ Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd,

H_3PO_2 „ $O{=}P\begin{matrix}\diagup OH \\ -H \\ \diagdown H\end{matrix}$ unterphosphorige Säure,

H_3PO_3 „ $O{=}P\begin{matrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown H\end{matrix}$ phosphorige Säure,

H_3PO_4 „ $O{=}P\begin{matrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$ Phosphorsäure,

$H_4P_2O_7$ „ $\begin{matrix} O{=}P\begin{matrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown O\end{matrix} \\ O{=}P\begin{matrix}\diagup -OH \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}$ Pyrophosphorsäure,

HPO_3 „ $O{=}P\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O\end{matrix}$ Metaphosphorsäure.

Die drei ersten Säuren sind zwar trihydrisch, aber nur die Phosphorsäure ist auch dreibasisch, d. h. es können alle drei H-Atome durch Metalle ausgetauscht werden. Die phosphorige Säure ist zweibasisch und die unterphosphorige Säure einbasisch, denn es kann nur der H des Hydroxyl durch Metalle ausgetauscht werden, nicht aber der H, welcher unmittelbar am P-Atom hängt. Die Atomgruppe PO existirt in allen Säuren für sich und bildet ein dreiwerthiges Radical, welches drei Wassermoleküle zu einem Molekül der Säure vereinigt.

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd, P_2O_5, erhält man durch Verbrennen von P in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoff.

Es ist eine schneeweisse, flockige Masse, welche rasch Wasserdampf aus der Luft anzieht und zerfliesst, wobei es sich in Phosphorsäure verwandelt. Es löst sich im Wasser mit Zischen, da es sich mit demselben unter bedeutender Temperaturerhöhung verbindet:

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

Phosphorsäure, H_3PO_4 oder $\left.\begin{matrix}H_3\\PO\end{matrix}\right\}O_3$.

Darstellung. 1. Durch Oxydation des P mit Salpetersäure. P wird in einer Retorte mit Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht erhitzt, bis er vollständig gelöst ist, und die überschüssige Säure durch Abdampfen verjagt.

$$P_3 + 5HNO_3 + 2H_2O = 5NO + 3H_3PO_4$$

2. Im Grossen stellt man die Phosphorsäure aus Knochenasche dar. Man verwandelt zuerst das Calciumphosphat in saures Calciumphosphat mittelst Schwefelsäure, dampft die Lösung desselben bis zur Syrupdicke ein und erhitzt sie mit Schwefelsäure im Ueberschuss, wobei sich Calciumsulfat niederschlägt.

$$CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Wird die erhaltene Lösung von Phosphorsäure so weit abgedampft, dass sie eine Temperatur von 150° angenommen hat, so krystallisirt die Säure beim Abkühlen in harten farblosen Prismen heraus. Die Krystalle sind zerfliesslich, lösen sich leicht im Wasser, die Lösung schmeckt angenehm sauer.

Wird die Phosphorsäure auf 215° erhitzt, so entweicht Wasser und es entsteht eine Anhydrosäure, die Pyrophosphorsäure:

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{2H_3PO_4} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Pyrophosphorsäure}}{H_4P_2O_7}$$

Diese Säure ist tetrahydrisch und vierbasisch.

Erhitzt man diese bis zur Rothglut, so verliert sie abermals Wasser und es entsteht eine andere Anhydrosäure, die Metaphosphorsäure oder glasige Phosphorsäure, HPO_3:

$$H_4P_2O_7 - H_2O = 2HPO_3.$$

Die Metaphosphorsäure ist monohydrisch und einbasisch. Sie verwandelt sich in wässeriger Lösung durch Aufnahme von Wasser in Pyrophosphorsäure, und diese wiederum in Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure dient als Arzneimittel und zur Darstellung vieler Präparate.

Phosphate und phosphorsaure Salze. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen:

$\acute{M}_3 PO_4$ normales Phosphat.

$\acute{M}_2 HPO_4$ anderthalbfachsaures Phosphat.

$\acute{M} H_2 PO_4$ dreifachsaures Phosphat.

Oder: $\acute{\acute{M}}_3 (PO_4)_2$, $\acute{\acute{M}}_2 H_2 (PO_4)_2$, $\acute{\acute{M}} H_4 (PO_4)_2$
bei zweiwerthigen Metallen.

Die normalen und anderthalbfachsauren Phosphate der Alkalimetalle sind im Wasser löslich, alle anderen unlöslich. Die dreifachsauren Phosphate sind alle löslich.

Die Phosphate spielen im Pflanzen- und Thierleben eine wichtige Rolle. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Nahrung des Phosphors, namentlich zur Samenbildung, wie die Getreidearten. Der im Boden überall vorhandene phosphorsaure Kalk wird von kohlensäurehältigem Regenwasser gelöst und von den Pflanzen durch die Wurzeln aufgenommen. Der in den Samen sich ansammelnde Phosphor gelangt von da in den Thierkörper, wo er zur Bildung wichtiger Organe verwendet wird. Aus dem Thierkörper scheidet er wieder in Form von Phosphaten in den Excrementen und im Harne aus, und wird so wieder der Erde zurückgegeben, um den Kreislauf von Neuem zu beginnen.

Reactionen. Phosphorsäure und die löslichen Phosphate geben mit löslichen Bariumsalzen einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Mit Silbernitrat geben sie einen gelben Niederschlag (die Pyrophosphate und Metaphosphate einen weissen). Versetzt man die Lösung eines Phosphates mit einer Lösung Magnesiumsulfat, Ammoniak und Salmiak, so erhält man einen charakteristischen, krystallinischen Niederschlag: $Mg_2 NH_4 PO_4 + 6\,aq$, welcher zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benützt wird. Das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure aber ist das molybdänsaure Ammoniak. Man setzt zur Lösung des Phosphates eine salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat und erwärmt gelinde, es scheidet sich ein intensiver gelber Niederschlag aus.

Phosphorigsäureanhydrid, Phosphortrioxyd, P_2O_3 entsteht bei der langsamen Verbrennung des P in trockener atmosphärischer Luft. Zur Darstellung leitet man einen langsamen Strom von trockener Luft über überschüssigen, erwärmten Phosphor. Es ist ein weisses voluminöses Pulver, von Knoblauchgeruch. Verbindet sich rasch mit Wasser zu: **Phosphoriger Säure,** $H_3 PO_3$, welche man jedoch am leichtesten aus PCl_3 darstellt, durch Zersetzung desselben mit Wasser. Krystallisirt in der Kälte, zerfliesst aber schnell zu einer syrupdicken Lösung. Ist ein starkes Reductionsmittel.

Die Hypophosphite entstehen beim Kochen der Hydroxyde von K, Na, Ca, Ba mit Wasser. Aus diesen stellt man die unterphosphorige Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure dar.

Recapitulation.

Die Elemente der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, sowie einige Metalle: Arsen, Antimon und Wismuth bilden eine natürliche Familie. Sie treten sowohl drei- als fünfwerthig auf. Sie verbinden sich mit 3 Atomen H, mit 3 und 5 Atomen Cl. Grosse Analogien zeigen sie auch in ihren Sauerstoffverbindungen. Analoge Verbindungen des N und P sind:

H_3N Ammoniak, H_3P Phosphorwasserstoff,
Cl_3N Chlorstickstoff, Cl_3P Phosphortrichlorid,
NH_4Cl Chlorammonium, PH_4J Jodphosphonium,
N_2O_3 Stickstofftrioxyd, P_2O_3 Jodphosphortrioxyd,
N_2O_5 Stickstoffpentoxyd, P_2O_5 Phosphorpentoxyd,
HNO_3 Salpetersäure, HPO_3 Metaphosphorsäure.

5. Bor. B.

(Dreiwerthig.)

At.-G. = 11; Dichte = 2·68.

Wurde 1807 von Gay-Lussac und Thénard, und gleichzeitig von Davy entdeckt. Deville und Wöhler stellten 1857 zuerst das krystallisirte Bor dar.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur selten und nur in Verbindungen vor; als Borsäure im Sassolin, als Natriumborat im Tinkal und Borax, als Magnesiumborat im Boracit.

Darstellung. 1. Wird Borsäureanhydrid durch Natrium in der Glühhitze zersetzt und die Masse mit Wasser und etwas HCl ausgezogen, so erhält man das Bor als ein amorphes, grünlich braunes Pulver.

$$\underset{\text{Borsäure-anhydrid}}{B_2O_3} + \underset{\text{Natrium}}{3\,Na} = \underset{\text{Natriumborat}}{3\,NaBO_2} + \underset{\text{Bor}}{B}$$

2. Setzt man Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aluminium der stärksten Weissgluth aus, so bildet sich Aluminiumoxyd und Bor.

$$\underset{\text{Aluminium}}{Al_2} + \underset{\text{Borsäure-anhydrid}}{B_2O_3} = \underset{\text{Aluminium-oxyd}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Bor}}{B_2}$$

Das reducirte Bor löst sich in dem überschüssigen Aluminium auf und scheidet sich aus demselben beim langsamen Erkalten in Krystallen aus, welche man von dem Aluminium durch Kochen mit Kalilauge und Salzsäure trennt.

Eigenschaften. Das Bor ist unschmelzbar. Man kennt es in zwei allotropischen Zuständen, als amorphes und als krystalli-

sirtes oder diamantartiges Bor. Das amorphe Bor verbrennt, an der Luft erhitzt, mit grossem Glanze; das krystallisirte widersteht auch beim stärksten Erhitzen der Oxydation. Das amorphe Bor wird von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen, das krystallisirte nicht. Das krystallisirte Bor ist durchsichtig und bildet quadratische Oktaëder oder Prismen, ist gelblich oder braun, oft auch farblos, und kommt an Glanz, Härte und Lichtbrechungsvermögen dem Diamante gleich, man nennt es daher Diamantbor. Seine Dichte = 2·68.

Verbindungen. Das Bor verbindet sich direct mit Cl, Br, O, S und N, indirect auch mit Fl.

Die wichtigsten Verbindungen des Bors sind die mit Sauerstoff.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, B_2O_3.

Wird Borsäure bis über die Rothgluth erhitzt, so gibt sie Wasser ab und schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine glasartige Masse gibt.

$$2H_3BO_3 \ - \ 3H_2O \ = \ B_2O_3.$$

Es verflüchtigt sich in der Weissglühhitze, an der Luft nimmt es Wasser auf, zerfällt zu einem weissen Pulver und verwandelt sich wieder in Borsäure.

Borsäure, H_3BO_3 oder $\left.\begin{matrix}H_3\\B\end{matrix}\right\rangle O_3$.

Die Borsäure kommt im freien Zustande und in Verbindungen in der Natur vor. In gewissen Gegenden Italiens, namentlich in den sog. Maremmen von Toscana, entströmt die Borsäure mit heissen Wasserdämpfen (Fumarolen), gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak, aus Spalten der Erde. Ueber den Mündungen dieser Spalten (Suffioni genannt) werden zur Gewinnung der Borsäure gemauerte Bassins (Laguni) errichtet, die mit Wasser gefüllt sind. Die Borsäure wird vom Wasser aufgenommen, und diese wässerige Lösung wird dadurch mehr und mehr concentrirt, dass man sie von einer Lagune in die andere abfliessen lässt und schliesslich eindampft.

Fig. 13 zeigt eine Anlage für Borsäuregewinnung. A, B, C sind die gemauerten Lagunen, durch welche die heissen Dämpfe der Suffioni streichen. Die wässerige Lösung fliesst durch die Röhren m n in die unteren Bassins, von da in Klärbassins und endlich in die Abdampfpfanne.

Zur Gewinnung der Borsäure im Kleinen setzt man zu einer heissgesättigten Lösung concentrirte Salzsäure bis zur sauren Reaction. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren in heissem Wasser reinigt.

Die Borsäure bildet farblose, glänzende schuppige Krystalle, die sich fettig anfühlen. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter

in heissem. Die Lösung röthet Lackmuspapier und färbt Curcumapapier braun. Sie ist auch in Alkohol löslich, die Lösung brennt mit schöner spargelgrüner Flamme. Die Borsäure verflüchtigt sich mit den Alkohol- und auch mit den Wasserdämpfen beim Kochen ihrer Lösungen.

Beim Erhitzen auf 100° verliert sie ein Molekül Wasser und verwandelt sich in eine monohydrische Säure, die Metaborsäure, HBO_2

$$H_3BO_3 - H_2O = HBO_2.$$

Wird sie bis zur Rothgluth erhitzt, so treten aus 4 Molekülen Borsäure 5 Moleküle Wasser aus und es entsteht eine zweite Anhydrosäure, die Ditetraborsäure, $H_2B_4O_7$:

$$4\ H_3BO_3 - 5\ H_2O = H_2B_4O_7.$$

Die Borsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Säure, treibt aber bei der Glühhitze, wegen der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids, selbst starke Säuren aus ihren Verbindungen aus.

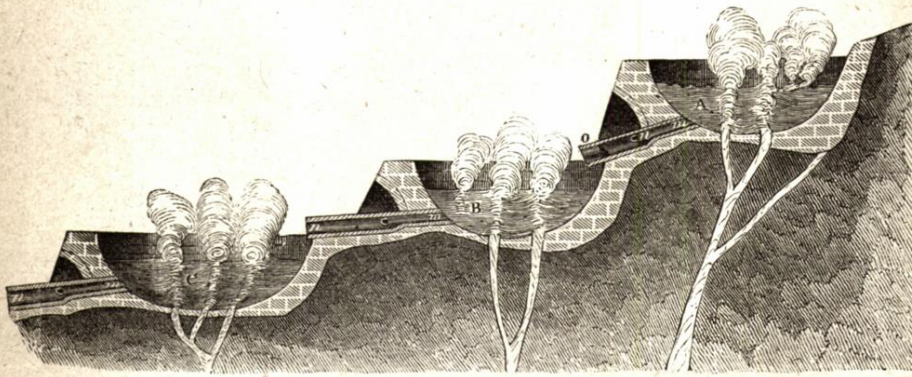


Fig. 13.

Borate oder borsaure Salze. Die meisten Borate entsprechen der Anhydrosäure: $H_2B_4O_7$, wie der Borax: $Na_2B_4O_7$, das wichtigste Salz der Borsäure.

Ausser den Boraten der Alkalimetalle sind die Borate im Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich. Sie sind leicht schmelzbar und befördern das Schmelzen anderer Körper, die mit ihnen gemengt werden. Daher benützt man sie häufig als Flussmittel.

Reactionen. Borsäure und die löslichen Borate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Mit Silbernitrat ebenfalls einen weissen. Ein Borat, mit Schwefelsäure und Alkohol gemischt, brennt angezündet mit spargelgrüner Flamme. Ein Streifen Curcumapapier in eine mit Salzsäure versetzte Boratlösung getaucht, färbt sich braun, wenn auch nur Spuren von Borsäure vorhanden sind.

Man kennt noch ausserdem Verbindungen des Bors mit Cl, S und N:

BCl_3 Borchlorid,
B_2S_3 Borsulfid,
BN Borstickstoff,

welche meist durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden. Sie zersetzen sich alle mit Wasser in Borsäure und die entsprechende Wasserstoffverbindung.

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$$
$$B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$$
$$BN + 3H_2O = H_3BO_3 + NH_3.$$

Da die in den Maremmen zu Tage tretenden Dämpfe neben Borsäure auch NH_3 und H_2S enthalten, so schliesst man, dass im Innern der Erde Borsulfid und Borstickstoff enthalten sind, welche durch die Wasserdämpfe zersetzt werden.

Das Bor bildet für sich eine eigene Gruppe, da es, obschon dreiwerthig, doch nie wie N und P als fünfwerthiges Element auftritt. Auch ist keine Wasserstoffverbindung des Bors bekannt.

6. Kohlenstoffgruppe.

Vierwerthige Metalloide.

Kohlenstoff. Carbonium. C.

Atom.-Gew. = 12; Dichte 1·6—3·5.

Lavoisier erkannte 1773, dass der Diamant zu Kohlensäure verbrennt.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist eines der verbreitetsten und in grösster Menge vorkommenden Elemente, sowohl im freien Zustande, und in zahlreichen Verbindungen. Im freien Zustande findet er sich als Diamant und Graphit; künstlich dargestellt bildet er die amorphe Kohle. In Verbindungen treffen wir ihn als Kohlensäure in der Luft, als Kohlensäure-Salze oder Carbonate im Calcium- und Magnesiumcarbonat, Kalkstein und Dolomit, in mächtigen Felsenmassen; als Kohlenwasserstoffe in gasförmiger, flüssiger und fester Form, im Sumpfgas, Steinöl und Erdharz; endlich in allen organischen Gebilden und deren fossilen Ueberresten, den Stein- und Braunkohlen.

Eigenschaften. Der Kohlenstoff ist geruch- und geschmacklos, bei der höchsten Temperatur unschmelzbar und unvergasbar. Er ist in allen Lösungsmitteln, geschmolzenes Eisen ausgenommen, unlöslich. Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff verbrennt er zu Kohlensäure.

Man kennt drei allotropische Modificationen des Kohlenstoffs: Diamant, Graphit, amorpher Kohlenstoff.

1. Diamant. Der Diamant findet sich relativ selten und zwar im aufgeschwemmten Schuttlande von Brasilien, Ostindien, Borneo, Capland und am Ural. Er bildet Krystalle des tesseralen Systems

(Triakisoktaëder, Hexakisoktaëder) häufig mit undeutlichen, rauhen und gekrümmten Flächen, spaltbar nach den Flächen des Oktaëders. Er ist vollkommen reiner C, verbrennt erst bei der grössten Weissglühhitze im Sauerstoffgase zu Kohlensäure. Seine Dichte = 3·5. Er ist neben krystallisirtem Bor der härteste Körper, namentlich besitzt er an den natürlichen Kanten und Ecken die grösste Härte. Er ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt, gelblich, braun, schwarz (Carbonadi), selten blau, grün oder rosenroth. Er besitzt das grösste Lichtbrechungsvermögen, woher das lebhafte Farbenspiel und der starke Glanz (das Feuer) rührt. Diese kommen erst durch das Schleifen zur vollen Geltung. Man schleift ihn mit seinem eigenen Pulver (Diamantbrod) und gibt ihm am häufigsten die Brillantform. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben elektrisch. Bei Luftabschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, verwandelt er sich in eine graphitähnliche Masse. Man nimmt daher an, dass der Diamant nicht bei hoher Temperatur entstanden ist. Die Entstehung des Diamanten ist noch nicht aufgeklärt, ebensowenig als man künstliche Diamanten zu erzeugen im Stande ist. Der Diamant wird als werthvoller Edelstein, zum Schneiden des Glases und zum Bohren und Schleifen anderer Edelsteine verwendet.

Der Preis des Diamanten wird nach Karaten bestimmt. (1 Karat = 203 Mgrm.) Der Preis wächst im quadratischen Verhältniss der Anzahl der Karate, d. h. es wird die Anzahl der Karate eines Diamants mit sich selbst multiplicirt und das Product mit dem Preis eines Karats.

2. Der Graphit (Reissblei) kommt in den ältesten Gebirgen vor, in Böhmen, bei Passau, in England (Borowdale), auf Ceylon und in Sibirien (Graphit Alibert). Er bildet sich beim Schmelzen des Eisens, in welchem sich C auflöst, der beim Erstarren als Graphit sich ausscheidet (Hochofengraphit). Er ist eine weiche, schwarzgraue, stark abfärbende, metallisch glänzende, fettig anzufühlende Masse, die aus kleinen Krystallblättchen des hexagonalen Systems bestehen. Der Kohlenstoff ist also dimorph. Seine Dichte = 1·8—2·2. Er ist ein schlechter Wärme-, aber guter Elektricitätsleiter. Wegen seiner Eigenschaft abzufärben, dient er zur Anfertigung der Bleistifte, wegen seiner Unschmelzbarkeit wird er zur Erzeugung feuerfester Schmelztiegel (Passauer- oder Graphittiegel) verwendet; ausserdem als Schmiermittel, um bei Maschinen die Reibung zu vermindern; dann als Anstrich für Eisen, um dasselbe vor Rost zu schützen (Ofenschwärze) und in der Galvanoplastik, um nicht leitende Gegenstände mit einer leitenden Oberfläche zu versehen.

3. Amorpher Kohlenstoff, Kohle. Dieser entsteht durch die Zersetzung organischer Substanzen und findet sich schon in der Natur als Stein- und Braunkohle vor.

Künstlich erhält man amorphen Kohlenstoff, wenn man organische Substanzen bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt oder bei Luftabschluss

erhitzt, wobei die mit Kohlenstoff verbundenen Elemente in den mannigfachsten Verbindungen entweichen, während Kohlenstoff, mit den Mineralbestandtheilen gemengt, zurückbleibt.

Man nennt diesen Vorgang die Verkohlung, oder wenn man dabei die flüchtigen Zesetzungsproducte in eigenen Apparaten theilweise verdichtet, trockene Destillation.

Je nach dem Materiale, welches zur Herstellung der Kohle verwendet wurde, unterscheidet man:

Holzkohle. Diese wird durch Verkohlung des Holzes in Haufen, sogenannten Kohlenmeilern, erzeugt. Das Holz wird zu einem halbkugelförmigen Haufen aufgeschichtet, in dessen Mitte ein vertikaler Schacht ausgespart wird. Nachdem der Haufen mit Rasen und Erde bedeckt ist, wird Feuer in den Canal gegeben, welches sich gleichmässig nach allen Seiten verbreitet, und das Holz verkohlt. Die Holzkohle besitzt noch die Holzstructur und ist ausserordentlich porös.

Thierkohle. (Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium.) Die Thierkohle wird durch Glühen von thierischen Substanzen, namentlich Knochen, in verschlossenen Gefässen dargestellt. Die noch beigemengten mineralischen Bestandtheile können durch Säuren entfernt werden. Sie ist poröser als Holzkohle.

Russ, Kienruss, Lampenruss. Beim Verbrennen von kohlenstoffreichen und sauerstoffarmen organischen Substanzen (Kienholz, Theer, Harz) bei gehindertem Luftzutritt scheidet sich der Kohlenstoff, in fein vertheiltem Zustande, als schwarzer Rauch aus, der in langen Canälen aufgefangen wird. Dies gibt den Kienruss, der als schwarze Anstreicherfarbe verwendet wird. Durch unvollständige Verbrennung von Oel erhält man Lampenruss, welcher zur Druckerschwärze verwendet wird; aus dem Russ des Sesamöles verfertigt man in China die chinesische Tusche.

Gaskohle. Entsteht bei der Gasfabrikation durch Zersetzung der kohlenstoffhältigen Gase, und setzt sich in der inneren Wandung der Gasretorten als dicke Kruste an. Sie ist sehr hart und kleinporig.

Coaks nennt man die Kohlen, welche beim Verkohlen der Steinkohlen erhalten werden. Sie sind blasig, porös und schwer verbrennlich, liefern aber einen grossen Hitzegrad.

Der in der Natur vorkommende amorphe Kohlenstoff ist in Folge eines Zersetzungsprocesses von Pflanzen bei Luftabschluss entstanden. Holz, Torf erleidet unter Wasser oder von Erde bedeckt, eine ähnliche Veränderung wie bei der Verkohlung, der H und der O entweicht als Wasser, Sumpfgas und CO_2, während C zurückbleibt. Der Process kann ungefähr durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Pflanzenfaser}}{C_6H_{10}O_5} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Sumpfgas}}{CH_4} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Kohle}}{C_4}$$

Man unterscheidet Braunkohle mit 60—75%, Steinkohle mit 75—90% und Anthracit mit 95% Kohlenstoff. Braunkohle ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsproduct.

Experimente. 1. In einen unter Quecksilber abgesperrten Cylinder, mit NH_3 gefüllt, bringt man ein Stückchen ausgeglühter Holzkohle; das Quecksilber steigt in die Höhe, das NH_3 wird von der Kohle absorbirt.

2. Etwas Kölnerwasser wird mit Kohlenpulver einige Zeit geschüttelt, dann durch Kohlenpulver filtrirt; es verliert seinen Geruch.

3. Kaffeeaufguss wird mit überschüssiger Knochenkohle einige Zeit geschüttelt, dann filtrirt; die durchlaufende Flüssigkeit ist farblos und hat keinen bitteren Geschmack mehr.

Jeder amorphe Kohlenstoff ist schwarz und undurchsichtig, (Dichte 1·2—2,) meist schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter; nur die Gaskohle ist ein guter Leiter der Elektricität.

Holzkohle und Thierkohle sind in Folge ihrer Porosität im Stande eine grosse Menge Gase zu absorbiren. 1 Vol. Holzkohle kann 90 Vol. NH_3 absorbiren. Die Holzkohle absorbirt ferner Riechstoffe, besonders ätherische Oele, Uebelgerüche, daher man sie zum Entfuseln des Branntweins, um fauliges Wasser wieder trinkbar zu machen, benützt. Die Thierkohle hat wieder die Eigenschaft, Farbstoffe, Bitterstoffe und Metalloxyde aus ihren Lösungen aufzunehmen, daher man sie zum Entfärben des Zuckersyrups und anderer Flüssigkeiten verwendet. Die Kohlen verhindern ferners auch die Fäulniss, daher sie als Desinfectionsmittel benützt werden. Fleisch, offene Wunden, werden im Sommer mit Kohlenpulver bestreut, um den Fäulnissprocess zu verhindern, Wasser wird auf Schiffen in inwendig verkohlten Fässern aufbewahrt, Holzpfähle werden äusserlich verkohlt, wenn man sie in die Erde eingräbt, Kohlenpulver wird als Zahnpulver benützt.

Die Holz-, Braun- und Steinkohlen sowie Coaks sind ferner wichtige Brennmaterialien und allgemeinste Reductionsmittel bei der Gewinnung der Metalle.

Verbindungen. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich, dass ihrer speciellen Betrachtung der zweite Theil der Chemie gewidmet ist, die organische Chemie. Er vereinigt sich mit H, O und S directe, mit Cl und Br dagegen nur im Status nascendi, mit den meisten Metallen gar nicht. In der unorganischen Chemie werden nur die einfachsten Wasserstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen betrachtet.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff. CH_4.

Dieses bildet sich bei der trockenen Destillation und der Fäulniss organischer Substanzen. Daher ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der trockenen Destillation von Holz- und Steinkohlen ent-

stehen, so wie es sich in Sümpfen und Steinkohlenlagern entwickelt. In den Steinkohlengruben sammelt es sich in Spalten und dringt oft aus denselben heraus.

Darstellung. Man stellt das Sumpfgas am besten durch Erhitzen von 10 Theilen entwässertem Natriumacetat mit 30—40 Theilen Natronkalk in einer eisernen Retorte dar.

$$\underset{\text{Natrium-acetat}}{Na\,C_2\,H_3\,O_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{Na\,O\,H} = \underset{\text{Natrium-carbonat}}{Na_2\,C\,O_3} + \underset{\text{Sumpfgas.}}{C\,H_4}$$

Eigenschaften. Es ist ein farb- und geruchloses Gas, Vol.-Gew. = 8, Dichte = 0·56. Es unterhält das Brennen nicht, brennt selbst mit schwachleuchtender Flamme. Mit 2 Vol. O, oder 10 Vol. Luft gemischt, bildet es ein heftig explodirendes Gemenge, welches sich in Steinkohlengruben häufig am offenen Lichte der Bergarbeiter entzündet und die grässlichsten Unglücksfälle veranlasst. Als Schutz dagegen dient die Davy'sche Sicherheitslampe. Man nennt ein solches explodirendes Gemenge feurigen Schwaden oder schlagende Wetter. Mit Luft gemischt kann es ohne Nachtheil eingeathmet werden. In der Weissglühhitze wird es in C und H zersetzt.

Typus Sumpfgas. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C.$

Das Sumpfgas gibt uns den vierten Typus chemischer Verbindungen. Der C ist im Stande 4 Atome H zu binden, ebenso 4 Atome Cl, oder 2 Atome vom zweiwerthigen O, er ist somit ein vierwerthiges Element. Wird $C\,H_4$ durch den Funkenstrom einer Inductionsmaschine zerlegt, so wird C als schwarzer Körper ausgeschieden und das ursprüngliche Gasvolumen verdoppelt sich. Es enthalten somit 2 Vol. Sumpfgas 4 Vol. H. Das Vol.-Gew. des Sumpfgases ist = 8, somit wiegen zwei Vol. = 16. Die vier Vol. H aber wiegen = 4, somit sind vier Gewichtstheile H mit zwölf Gewichtstheilen C verbunden, zu 16 Gew.-Theilen Sumpfgas. Die Bildung von Sumpfgas kann somit graphisch veranschaulicht werden:

$$\underset{\substack{4\text{ Vol.}\\ \text{Wasserstoff}\\ 4\text{ Gew.-T.}}}{\boxed{H} + \boxed{H} + \boxed{H} + \boxed{H}} + \underset{\substack{1\text{ Atom}\\ \text{Kohlenstoff}\\ 12\text{ Gew.-T.}}}{C} = \underset{\substack{2\text{ Vol.}\\ \text{Sumpfgas}\\ 16\text{ Gew.-T.}}}{\boxed{H_4\,C}}$$

Das Sumpfgas ist die Grundform für die Verbindungen der vierwerthigen Elemente.

Aethylen, ölbildendes Gas, schwerer Kohlenwasserstoff. C_2H_4.

Dieses bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases und der Flamme aller Leuchtmaterialien.

Darstellung. Das Aethylen stellt man durch Erhitzen eines Gemenges von einem Theile Alkohol und vier Theilene oncentrirter Schwefelsäure in einem Kolben dar; dem Alkohol werden durch die Schwefelsäure die Elemente des Wassers entzogen und es entweicht Aethylen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4}$$

Dabei bildet sich noch immer etwas Aether, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, welches dadurch entfernt wird, dass man das Gas durch Kalkmilch oder Natronlauge leitet.

Eigenschaften. Farbloses Gas von schwachem Geruche, Vol.-Gew. = 14, Dichte = 0·97. Wird bei — 110 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Von Alkohol, Kochsalzlösung, besonders aber von concentrirter Schwefelsäure wird es reichlich absorbirt. Es verbrennt mit hellleuchtender Flamme und bildet mit drei Vol. O, oder 15 Vol. Luft gemengt ein beim Entzünden heftig explodirendes Gemenge. Es ist nicht athembar und wirkt eingeathmet schädlich.

In der Rothglühhitze zerfällt es in C und CH_4, in der Weissglühhitze in C und H. (Bildung der Gaskohle.) Mit Cl vereinigt es sich direct zu Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, einer gelben ölartigen Flüssigkeit, von aromatischem Geruch, woher es seinen Namen ölbildendes Gas erhalten hat.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff verbindet sich in zweierlei Verhältnissen mit Sauerstoff, und zwar zu:

CO_2 Kohlensäure.
CO Kohlenoxyd.

Kohlensäure (Anhydrid), Kohlendioxyd. CO_2.

Mol.-Gew. = 44; Vol.-Gew. = 22,
Dichte = 1·52.

Bildung. Die Kohlensäure entsteht beim Verbrennen von Kohlenstoff und kohlenstoffhältigen Substanzen (allen gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien), beim Athmungs- und Verwesungsprocess, bei der Gährung und Fäulniss organischer Substanzen.

Vorkommen. Die Kohlensäure ist im freien Zustande stets in der atmosphärischen Luft, im Quell- und Brunnenwasser vorhanden. Sie findet sich ferner gebunden in ungeheurer Menge in den kohlen-

sauren Salzen oder Carbonaten. Ausserdem strömt Kohlensäure in grossen Mengen aus dem Erdinnern, namentlich in vulkanischen Gegenden (sog. Mofetten), wie in der Hundsgrotte bei Neapel, im Todesthal auf Java, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, im Brohlthale in der Rheinprovinz und an anderen Orten.

Darstellung. Zur Darstellung der Kohlensäure zersetzt man Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) in einer Gasentwicklungsflasche mit Salzsäure, und fängt das entweichende Gas unter Wasser auf:

$$\underset{\text{Calcium-carbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Calcium-chlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Experimente. 1. In einen mit CO_2 gefüllten Cylinder taucht man ein brennendes Kerzchen; dasselbe erlischt.

2. Einen mit CO_2 gefüllten Cylinder setzt man umgekehrt auf einen gleichgrossen mit Luft gefüllten; die CO_2 sinkt in den unteren, die Luft strömt in den oberen (durch brennende Kerzchen zu erweisen).

3. In ein grosses cylinderförmiges Gefäss hängt man mittelst Drähten brennende Wachskerzchen in verschiedenen Höhen auf und leitet auf den Boden einen kräftigen Strom Kohlensäure; diese füllt das Gefäss von unten nach oben allmählig an und die Kerzchen erlöschen nach der Reihe von unten nach oben.

4. Aus einem Cylinder wird CO_2 über ein brennendes Wachskerzchen gegossen; dasselbe erlischt, als ob man es mit Wasser übergossen hätte.

5. Leitet man CO_2 durch blaue Lackmustinctur, so wird diese weinroth gefärbt.

6 In eine Eprouvette gebe man etwas klares Kalkwasser und leite CO_2 durch; das Kalkwasser wird getrübt und es entsteht ein Niederschlag von $CaCO_3$. Bei längerem Durchleiten verschwindet der Niederschlag wieder, indem sich saures Calciumcarbonat bildet, und die Lösung wird klar. Wird hierauf diese klare Lösung gekocht, so entweicht CO_2 und es entsteht wieder $CaCO_3$ als Niederschlag.

7. Ausgeathmete Luft bläst man durch Kalkwasser; dieses wird getrübt, weil CO_2 ausgeathmet wird.

8. Eine unter Wasser fast ganz mit CO_2 gefüllte Eprouvette taucht man mit dem offenen Ende unter Quecksilber und bringt ein Stückchen Aetzkali in dieselbe. Dieses löst sich in dem noch zurückgebliebenen Wasser und die CO_2 wird von der Kalilösung absorbirt, welche in der Röhre emporsteigt. Spritzt man hierauf concentrirte Salzsäure in die Röhre, so wird die CO_2 wieder frei und nimmt den gleichen Raum ein, wie früher.

9. Ueber ein, in einer Kugelröhre befindliches und mit einer Flamme erwärmtes Stückchen Kalium wird ein Strom trockener CO_2 geleitet; das Kalium verbrennt mit purpurrothem Lichte zu Kaliumcarbonat unter Ausscheidung von Kohlenstoff.

Eigenschaften. Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von säuerlichem prickelndem Geschmack und stechendem Geruch, es ist 22mal schwerer als H und 1·52mal schwerer als Luft. Durch eine Compressionspumpe (Natterer's Apparat) auf $^1/_{36}$ ihres Volums bei 0° zusammengedrückt, wird sie flüssig und ist in diesem Zustande leichter als Wasser. Strömt solche flüssige Kohlensäure in die Luft

aus, so wird sie wieder gasförmig, ein anderer Theil in Folge der Wärmebindung fest. Sie bildet dann einen weissen, schneeähnlichen Körper, der langsamer verdampft und mit Aether gemischt die kräftigste Kältemischung darstellt. Mit Hilfe der beim Verdampfen von flüssiger Kohlensäure und flüssigem Schwefeldioxyd erzeugten Kälte wurden Ende 1877 die bis dahin als permanente Gase geltenden Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, unter gleichzeitiger Anwendung eines sehr hohen Druckes, von Pictet und Cailletet zu Flüssigkeiten verdichtet.

Wenn 1 Vol. O durch Verbrennung von eingeschlossenem Kohlenstoff sich in CO_2 verwandelt, so bleibt der Raum unverändert. 2 Vol. Kohlensäure enthalten mithin 2 Vol. Sauerstoff.

Kohlensäure ist nicht brennbar, unterhält das Brennen und Athmen nicht. Menschen und Thiere ersticken sehr schnell in der Luft, welche nur wenige Procente CO_2 enthält. Da sie anderthalbmal schwerer als die Luft ist, so sammelt sie sich in solchen Räumen, wo sie in grösserer Menge ausströmt oder entsteht, am Boden an, wie in der Hundsgrotte bei Neapel, im Todesthal auf Java, ferners in Brunnen, Gährkellern, Cloaken etc. und wird hier beim Betreten solcher Räume Menschen und Thieren gefährlich. Man sucht sie durch Luftzug, oder in Kalkmilch getauchte Strohbündel zu entfernen.

Die Kohlensäure wird vom Wasser absorbirt, und zwar nimmt 1 Vol. Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck 1 Vol. CO_2 auf, bei 2-, 3-, . . . n-fachem Drucke das 2-, 3-, . . . n-fache. Beim Aufhören des Druckes verliert das Wasser wieder den Ueberschuss an CO_2 unter Aufschäumen (Moussiren). Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäure sind die natürlichen Säuerlinge und die künstlichen Sodawässer, sowie die moussirenden Getränke, Bier, Champagner. Sodawasser im Kleinen erzeugt man im sogenannten Liebig'schen Gaskrug, im Grossen in eigens construirten Apparaten.

Während CO_2 eingeathmet schädlich wirkt, hat sie in Form von kohlensäurehältigen Lösungen, in den Magen gebracht, eine angenehme erfrischende Wirkung.

Die Kohlensäure spielt in der Natur als allgemeine Pflanzennahrung eine wichtige Rolle. Die Pflanzen nehmen die Kohlensäure auf, zersetzen sie unter Einfluss der Sonnenwärme in O, der in die Luft zurückkehrt, und in C, der sich in der Pflanze mit den Elementen des Wassers verbindet und die Hauptmasse der Pflanzen bildet. Bei der Verbrennung des C zu CO_2 wird Wärme frei, die gleiche Menge Wärme ist aber auch wieder nothwendig, um die CO_2 zu zersetzen. Diese Wärme wird nun von der Sonne geliefert und bleibt in den Pflanzen so lange gebunden, bis sie durch Verbrennen derselben wieder frei wird. Durch Verbrennen des Holzes, der Steinkohlen etc.

entbinden wir daher die in ihnen seit langer Zeit aufgespeicherte Sonnenwärme und benützen dieselbe zum Heizen und Kochen.

Verwendung. Die Kohlensäure wird verwendet zur Erzeugung künstlicher Säuerlinge, in der Fabrikation von Soda und doppeltkohlensaurem Natron und von Bleiweiss.

Carbonate oder kohlensaure Salze. Die eigentliche Kohlensäure H_2CO_3 ist nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Das was man gewöhnlich Kohlensäure nennt, ist nur das Anhydrid.

Man kennt, da sie eine dihydrische Säure ist, zweierlei Salze:

$\acute{M}_2CO_3$ oder $\ddot{M}CO_3$ normale Carbonate,

$\acute{M}HCO_3$ oder $\ddot{M}H_2(CO_3)_2$ saure Carbonate (Bicarbonate). Z. B.:

Natriumcarbonat:

$$Na_2CO_3 = \left.\begin{matrix}Na_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2 = O{=}C\begin{matrix}{-}O{-}Na\\{-}O{-}Na\end{matrix}$$

Calciumcarbonat:

$$CaCO_3 = \left.\begin{matrix}Ca\\CO\end{matrix}\right\}O_2 = O{=}C\begin{matrix}{-}O\\{-}O\end{matrix}\!\!>Ca$$

Natriumbicarbonat:

$$NaHCO_3 = \left.\begin{matrix}NaH\\CO\end{matrix}\right\}O_2 = O{=}C\begin{matrix}{-}O{-}Na\\{-}O{-}H\end{matrix}$$

Calciumbicarbonat:

$$CaH_2(CO_3)_2 = \left.\begin{matrix}CaH_2\\(CO)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \begin{matrix}O{=}C{-}O{-}H\\{-}O\\O{=}C{-}O\\{-}O{-}H\end{matrix}\!\!>Ca$$

Man sieht, dass die Atomgruppe CO als zweiwerthiges Radical fungirt, sowie die Atomgruppe CO_3 als der Säurerest in allen kohlensauren Salzen unverändert bleibt.

Die Kohlensäure verbindet sich mit den trockenen Metalloxyden nicht; sie verbindet sich mit denselben nur bei Gegenwart von Wasser oder mit ihren Hydroxyden, und bildet die Carbonate.

Die Carbonate der Alkalimetalle und die sauren Carbonate der Metalle der Calcium-Magnesium-Gruppe sind im Wasser löslich, alle anderen Carbonate unlöslich. Die Alkalicarbonate reagiren basisch. Alle Carbonate mit Ausnahme der Alkalicarbonate entlassen in der Glühhitze Kohlensäure unter Zurücklassung von Oxyden.

Reactionen. Freie Kohlensäure trübt Kalk- und Barytwasser. Die löslichen Carbonate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alle Carbonate entwickeln, mit Säuren übergossen, Kohlensäure unter Aufbrausen.

Kohlenoxyd, CO.

Mol. Gew. = 28; Vol. = 14;
Dichte = 0·97.

Bildung. Kohlenoxyd bildet sich überall, wo Kohlenstoff bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt oder CO_2 über glühende Kohlen streicht; auch bei der Reduction der Metalloxyde mit Kohle bildet sich Kohlenoxyd.

Darstellung. Es wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure die Elemente von Wasser, wodurch dieselbe in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} - \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Das entweichende Gas leitet man zur Entfernung der CO_2 durch eine Waschflasche, worin sich Natronlauge befindet.

Auch stellt man CO dar, indem man über glühende Kohlen, in einer eisernen Röhre, Kohlensäure leitet: $CO_2 + C = 2\,CO$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, Dichte = 0·97. Verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2, wobei 1 Vol. CO $^1/_2$ Vol. O verbraucht und 1 Vol. CO_2 bildet. Es ist athembar, wirkt beim Einathmen positiv giftig. In geringen Mengen eingeathmet, verursacht es einen dumpfen Kopfschmerz, der bei Einathmung grösserer Mengen sich steigert, Bewusstlosigkeit und endlich den Tod herbeiführt. Durch Gebrauch von Kohlenbecken und durch Schliessung der Ofenklappen in Schlafzimmern, wodurch eine unvollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Bildung von CO stattfindet, kommen jährlich zahlreiche Unglücksfälle von Erstickungstod vor. Wenn CO_2 durch eine Schichte glühender Kohlen streicht, bildet sich ebenfalls CO. Dieses ist der Fall, wenn durch eine Schichte brennender Kohlen die Luft von unten eindringt und die Verbrennungsgase, insbesonders CO_2, durch die oberen glühenden Kohlen streicht, über denen man dann häufig die blaue CO-Flamme beobachten kann.

Das CO ist ein kräftiges Reductionsmittel. Es reagirt auf Lackmus nicht, ist ein indifferentes Oxyd.

Bei Hochöfen tritt es in grossen Mengen in den Giftgasen auf, wo es dann als Brennstoff verwendet wird.

Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid. CS_2.

So wie beim Verbrennen des C in O CO_2 entsteht, so entsteht bei der Verbrennung von C in S-Dampf CS_2.

Zur Darstellung leitet man Schwefeldämpfe durch glühende Kohlen, und kühlt das gasförmige Product stark ab.

Eigenschaften. Farblose, dünne, stark lichtbrechende, durchdringend riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Dichte = 1·27, Siedepunkt 48° ist.

Beim Verdampfen von CS_2 wird sehr viel Wärme gebunden, so dass die Temperatur auf —10° sinken kann.

Versuch: Mehrere Stengel trockenes Moos werden in ein Fläschchen mit CS_2 gesteckt; dieser wird durch die Haarröhrchen des Mooses aufgesaugt und verdunstet in den oberen Aesten desselben. Hiebei wird so viel Wärme gebunden, dass die Wasserdünste der Luft sich auf dem Moose zu feinen Eisnadeln verdichten.

Er ist unlöslich im Wasser, daher man ihn unter Wasser aufbewahrt. Ist sehr leicht brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2 und SO_2. Der farblose Dampf brennt mit Sauerstoff gemischt unter lebhafter Explosion, mit Stickstoffoxyd gemischt langsam, aber mit blendendem, blassblauem Lichte, welches die intensivst chemisch wirksamen Strahlen enthält. (Versuch.)

Der Schwefelkohlenstoff löst Br, J, S, P, Fette, Kautschuk u. s. w. auf. Man wendet ihn daher zum Ausziehen des Fettes aus Knochen, Wolle, Samen an; dann zum Vulkanisiren des Kautschuks.

CS_2 ist das Anhydrid der Sulfokohlensäure, $H_2CS_3 = \overset{H_2}{CS}\}S_2$

eine unbeständige, braune, ölartige Flüssigkeit, welche Sulfosalze bildet, die den Carbonaten analog zusammengesetzt sind. Z. B.

K_2S	+	CS_2	=	K_2CS_3
Schwefelkalium		Schwefelkohlenstoff		Kaliumsulfocarbonat.

Anhang zu den Kohlenstoffverbindungen.

Trockene Destillation.

Die Zersetzung organischer Substanzen durch Erhitzen bei Luftabschluss heisst trockene Destillation.

Hiebei bilden sich flüchtige Destillationsproducte, Gase und Flüssigkeiten, während Kohlenstoff mit den mineralischen Bestandtheilen gemengt zurückbleibt. Für gewöhnlich werden der trockenen Destillation unterworfen: Holz, Steinkohlen, Knochen.

Die Zersetzungsproducte sind:

	Holz	Steinkohlen	Knochen
Gasförmige Producte:	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Kohlensäure Wasserdampf	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff Kohlensäure Ammoniak Schwefeldioxyd Wasserdampf	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Schwefelwasserstoff Kohlensäure Ammoniak Wasserdampf
Dünnflüssige Producte:	Wasser Holzessig Holzgeist	Wasser Ammoniumcarbonat	Wasser Ammoniumcarbonat
Dickflüssige Producte:	Holztheer	Steinkohlentheer	Knochentheer oder thierisches Oel
Feste Rückstände:	Holzkohle	Coaks	Knochenkohle od. Spodium

Experimente. 1. Holz- und Steinkohlen werden in zwei Retorten stark erhitzt. Die Retortenhälse sind luftdicht in tubulirte Vorlagen eingefügt, in deren Tubulus ein durchbohrter Kork mit einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre steckt.

2. Die beiderseits sich entwickelnden Gase werden an der Spitzröhre angezündet, sie brennen mit hellleuchtender Flamme.

3. Die Gase leitet man mittelst einer Kautschukröhre in Kalkwasser, es wird getrübt; ebenso in eine Bleisalzlösung, diese wird durch das Steinkohlengas geschwärzt, durch das Holzgas nicht.

4. Die Flüssigkeiten, welche in den Vorlagen sich verdichteten, werden in Glasbecher gegossen; man bemerkt überall eine hellere wässerige und dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit (Theer).

5. Das wässerige Destillat des Holzes röthet blaues Lackmuspapier, das der Steinkohlen bläut rothes Lackmuspapier.

6. Der Rückstand des Holzes ist Holzkohle, der der Steinkohlen Coaks.

Die trockene Destillation wird vorgenommen, um entweder die Gase (Leuchtgas), oder die wässerige Flüssigkeit (Holzessig, Holzgeist, Ammoniumcarbonat) oder nur die festen Rückstände (Holzkohle, Coaks, Spodium) zu gewinnen.

Leuchtgas.

Das Leuchtgas ist ein Gemenge von brennbaren Gasen, bestehend aus: Sumpfgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Aethylen und Dämpfen von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Es wird dargestellt durch die trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Torf, Harzen und Oelen. Am häufigsten stellt man es aus Steinkohlen, am besten aus sog. Backkohlen, die zusammengebackene Coaks liefern und wegen des grossen Wasserstoffgehaltes eine grosse Ausbeute an Gas geben.

Die gasförmigen Destillationsproducte der Steinkohlen enthalten ausser den Kohlenwasserstoffen, dem CO und dem H noch andere Gase, welche, als nicht brennbar, die Leuchtkraft beeinträchtigen, wie die CO_2, oder dem Gase entweder an und für sich oder durch ihre Verbrennungsproducte einen unangenehmen Geruch und sonstige schädliche Eigenschaften verleihen, wie die Schwefelverbindungen und das Ammoniak; diese Beimengungen müssen durch Reinigung mittelst gelöschtem Kalk oder Eisenvitriol mit Kalk und Sägespähnen (Laming'sche Masse) aus dem Gase entfernt werden.

Die hauptsächlichsten Bestandtheile einer Gasfabrik sind in Fig. 14 dargestellt.

In einem Ofen *A* werden die Steinkohlen in oval cylindrischen thönernen Retorten zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die Destillationsproducte streichen durch aufsteigende, oben abwärts gebogene Röhren zuerst in ein horizontales weites Rohr *B*, in welchem sich Theer und Gaswasser theilweise verdichten und abgeleitet werden. Von hier ziehen die Producte durch die Röhre in den Condensator *C*, mehrere Uförmige Röhren, worin die Producte so weit abgekühlt werden, dass sich der Theer und das Theerwasser nahezu ganz verdichten und abfliessen können. Die letzten condensirbaren Bestandtheile werden endlich in dem Wascher oder Scrubber *D* verdichtet. Dieser ist ein hoher Cylinder mit Coaks gefüllt, über welche beständig kaltes Wasser durchträufelt, wodurch das Gas vollständig gewaschen wird. Die Co_2 und die Schwefelverbindungen verliert das Gas aber erst vollständig in dem Reiniger *E* (wovon immer mehrere vorhanden sind), ein eiserner Kasten, in welchem auf Holzgittern gelöschter Kalk, oder die oben erwähnte Laming'sche Masse, ausgebreitet ist, wodurch dem Gase die CO_2, H_2S und SO_2 vollständig entzogen wird. Das so gereinigte Gas (aus CH_4, C_2H_4 und anderen Kohlenwasserstoffen, H und CO bestehend) gelangt nun in den Gasometer *F*, einem grossen mit Wasser gefüllten Bassin, in welchem sich eine grosse Glocke aus Eisenblech auf und nieder bewegen kann. Durch die Röhre *m* kann das Gas ein- und durch die Röhre *n* abströmen. In dieser Glocke werden die Gasvorräthe für den Verbrauch angesammelt.

Versuch. Die Bestandtheile einer Gasfabrik werden im Kleinen zusammengestellt; man unterwirft in einer Retorte Bodghead-Kohle der trockenen Destillation, leitet die Gase durch eine Kühlröhre, dann durch eine Woulff'sche Flasche mit Kalkmilch und fängt sie in einer Glasglocke, welche eine ähnliche Einrichtung wie der Gasometer hat, auf, aus welcher man sie durch einen Brenner ausströmen lässt.

Bevor das Gas in das Röhrennetz übergeht, muss es noch den Druckregulator passiren, d. i. eine Vorrichtung, wodurch der Druck des in die Röhrenverzweigung strömenden Gases so regulirt werden kann, wie er dem jeweiligen Verbrauche entspricht.

Um die auf einer Gasanstalt producirte, sowie die einem Consumenten gelieferte Gasmenge zu ermitteln, wendet man sog. Gasuhren oder Gaszähler an. In einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten, trommelartigen Gefäss

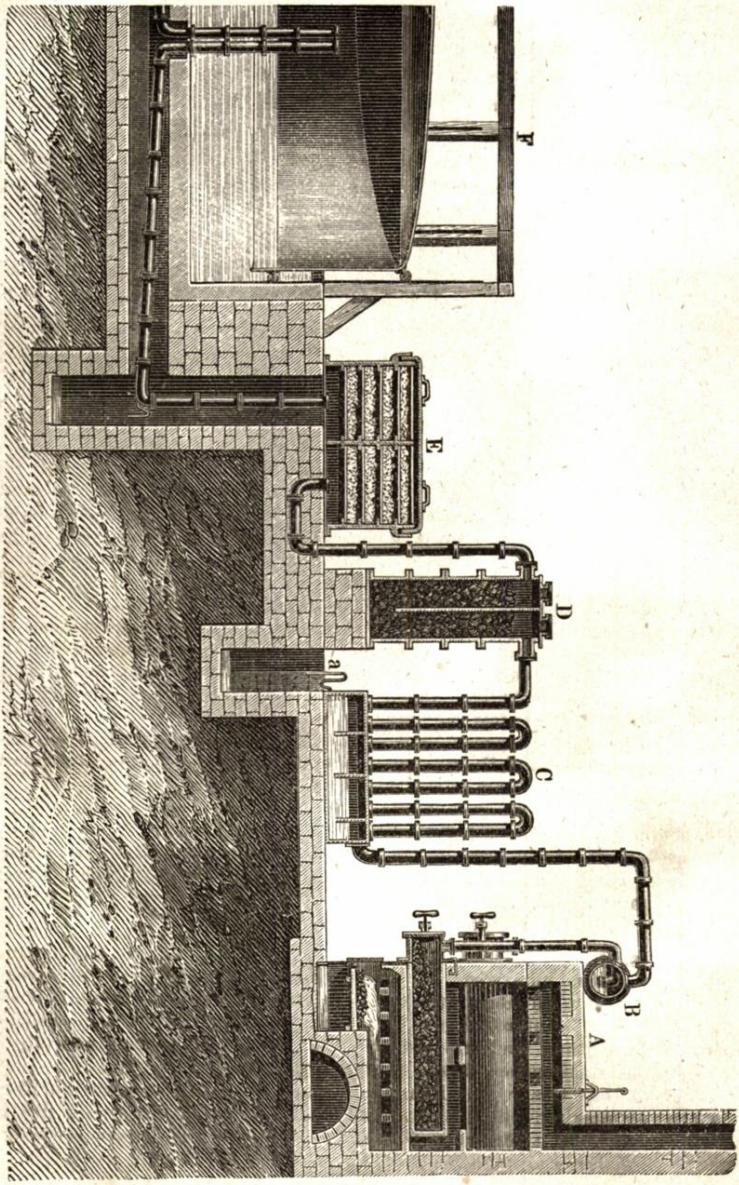


Fig. 14.

befindet sich eine drehbare, in vier Kammern abgetheilte Trommel, an deren Axe das Gas einströmt. Die Kammern füllen sich der Reihe nach mit Gas und entleeren sich wieder in den äusseren Raum, von wo das Gas durch die Leitungsröhre abzieht. Die Trommel wird durch den Gasstrom gedreht und je mehr Gas einströmt, desto öfter dreht sie sich. Ein mit der Axe verbundenes Uhrwerk zeigt die Menge des durchströmenden Gases an.

Die an den Enden der Leitungsröhren angebrachten Ausströmungsöffnungen, bei denen das Gas zur Verbrennung kommt, heissen Brenner. Man unterscheidet: Einlochbrenner, Schnitt- oder Fledermausbrenner, Loch- oder Fischschwanzbrenner und Argandbrenner

Als Nebenproducte der Steinkohlengas-Fabrikation sind zu erwähnen: die Coaks, welche als werthvolles Brennmaterial verwendet werden; das ammoniakhältige Gaswasser, aus welchem die Ammoniaksalze gewonnen werden; der Gaskalk wird in der Gerberei angewendet, und der Theer zur Gewinnung einer Menge nützlicher Stoffe, wie Benzol, Phenol, der Theerfarben, des Paraffins, Asphalts u. s. w.

Die Gewinnung des Holzgases ist insoferne einfacher, als die Reinigung desselben wegen der fehlenden Schwefelverbindungen nicht so umständlich ist. Die Nebenproducte sind Holzkohlen und Holzessig.

Verbrennungsprocess.

Unter Verbrennung im weitesten Sinne versteht man jede chemische Vereinigung zweier Elemente unter Wärme- und Lichterscheinung (z. B. Antimon im Chlorgas, Kupfer im Schwefeldampf); im engeren Sinne versteht man jedoch darunter die directe Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff unter Wärme- und Lichtentwickelung.

Bei jeder Verbrennung kommen drei Körper in Betracht, der brennbare Körper, der Sauerstoff oder Verbrennungsunterhalter und das Verbrennungsproduct. Alle drei Körper nennt man, so lange sie glühend sind, Feuer. (Aeltere Anschauungen über Verbrennung. Phlogistontheorie.)

Damit ein Körper anfängt zu brennen, muss er auf eine bestimmte Temperatur gebracht oder angezündet werden. Der Temperaturgrad, welcher hiebei erforderlich ist, heisst die Anzündungstemperatur.

Phosphor entzündet sich bei 60°, Schwefel bei 260°, Holz bei 400°, Eisen muss auf die Weissglühhitze gebracht werden, damit es verbrennt. Körper, deren Anzündungstemperatur unter 15° liegt, heissen Pyrophore, z. B. PH_3, fein vertheiltes Fe, fein vertheilter P.

Damit ein Körper fortbrennen kann, muss er sich 1. auf der Anzündungstemperatur erhalten, und 2. muss beständig Sauerstoff zugegen sein. Sind diese Bedingungen nicht vorhanden, so muss er erlöschen. Daraus ergeben sich die Mittel, ein Feuer zu löschen: 1. Abkühlung durch Umgebung mit guten Wärmeleitern (Metalle) oder durch Wasser; 2. Abschluss von Luft durch Bedecken

oder Umgeben mit Gasen, welche das Verbrennen nicht unterhalten, Kohlensäure (Extincteurs), Schwefeldioxyd (Bucher's Feuerlöschdosen).

Aus eben diesen Bedingungen leiten sich aber auch die Mittel ab, wodurch eine Verbrennung begünstigt werden kann:

1. Zuleiten von heisser Luft, oder Vorwärmen und Austrocknen des Brennmaterials;

2. Zuleiten einer grösseren Menge Luft durch verstärkten Luftzug (Roste und Essen, Argand'sche Lampen), oder Zuführen von comprimirter Luft. (Gebläse.)

Bei jeder Verbrennung wird eine gewisse Wärmemenge erzeugt, die Verbrennungswärme, welche bei derselben Menge desselben Brennmaterials constant ist, und das Verbrennungsproduct hat eine bestimmte Temperatur, die Verbrennungstemperatur, welche verschieden ist, je nachdem die Verbrennung rascher oder langsamer, in einem kleineren oder grösseren Raume erfolgt und somit die Verbrennungswärme auf einen kleineren oder grösseren Zeitraum, oder auf einen kleineren oder grösseren Raum vertheilt wird. Die Wärmemenge, welche durch die Verbrennung eines bestimmten Gewichtsquantums Brennstoff erzeugt wird, bleibt gleich, ob dasselbe schnell oder langsam verbrennt; hingegen wird der Temperaturgrad um so höher, je schneller und in einem je kleineren Raume die Verbrennung stattfindet.

Geht die Verbrennung so langsam vor sich, dass wegen der Vertheilung der Verbrennungswärme auf einen langen Zeitraum die Verbrennungstemperatur eine niedrige ist, so heisst man dies eine stille Verbrennung. (Athmung, Verwesung.)

Beim Verbrennen der verschiedenen Stoffe an der Luft bemerkt man, dass einige mit Flamme, andere dagegen ohne Flamme verbrennen, verglühen. So verbrennen Schwefel, Holz, Phosphor, Spiritus, Oele, Harze, Leuchtgas etc. mit Flamme; Kohlenstoff, Eisen etc. verglühen. Alle Körper, welche bei ihrer Verbrennung eine so hohe Temperatur erzeugen, dass sie sich in Gas oder Dampf verwandeln, verbrennen mit Flamme. Die Flamme ist nämlich nichts anderes, als brennender Dampf oder brennendes Gas.

Der Zweck der Verbrennung ist nur in seltenen Fällen Gewinnung des Verbrennungsproductes, sondern meistens die Benützung der dabei auftretenden Erscheinungen: Wärme oder Licht, oder Heizung und Beleuchtung.

Heizung.

Die Heizung hat die Aufgabe, durch Verbrennung von brennbaren Körpern (Brennmaterialien) in geeigneten Feuerstätten (Oefen), möglichst viel Wärme, sowie einen möglichst hohen Wärmegrad zu

entwickeln und diese Wärme ihrer Bestimmung zuzuführen. Die erzeugte Wärme dient entweder zur Heizung bewohnter Räume oder zu technischen Zwecken des Siedens, Verdampfens, Glühens, Röstens, Schmelzens u. s. w.

Die wichtigsten Brennmaterialien oder Heizstoffe sind: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Coaks und brennbare Gase (Generator-, Hochofengase).

Der Werth eines Brennstoffes ist von der Menge der Wärme (Heizkraft), aber auch von der Temperatur (Verbrennungstemperatur) bedingt, die er bei seiner Verbrennung entwickelt.

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper entwickeln beim Verbrennen sehr verschiedene Wärmemengen.

Die Verbrennungswärme eines Brennstoffes ist in der Regel direct proportionirt der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge. Darauf gründet sich die Berthier'sche Brennstoffprobe.

Man drückt die Wärmemenge oder die Heizkraft durch Wärmeeinheiten oder Calorien aus. Eine Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen. Die Anzahl Wärmeeinheiten gibt die absolute Heizkraft.

So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Gew.-Theil Kohlenstoff 80 Gew.-Theile Wasser von 0^0 auf 100^0, oder 8000 Gew.-T. Wasser von 0^0 auf 1^0 erwärmt, und so hat man gefunden für:

(Durchschnittszahlen)

Holz	3000	Wärmeeinheiten
Braunkohle . . .	4000	„
Steinkohle . . .	6000	„
Alkohol	6800	„
Kohlenstoff . . .	8000	„
Fett	9000	„
Petroleum	11800	„
Sumpfgas	13000	„
Wasserstoff . . .	34000	„

Die Verbrennungstemperatur lässt sich nur selten mit Sicherheit ermitteln. Sie lässt sich aber berechnen. Die Verbrennungstemperatur ist gleich der in Wärmeeinheiten angegebenen Heizkraft desselben, dividirt durch die Summe der relativen Gewichtsmengen aller Verbrennungsproducte seiner Bestandtheile, jede dieser Gewichtsmengen multiplicirt mit der entprechenden specifischen Wärme. So ist z. B. die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs

a) in Sauerstoff:

$$\frac{8000}{3^2/_3 \cdot 0{\cdot}2164} = 10082^0.$$

b) in Luft:

$$\frac{8000}{3^2/_3 \,.\, 0{\cdot}2164 \,+\, 8^8/_9 \,.\, 0{\cdot}244} = 2700^0.$$

Hiebei ist $3^2/_3$ die Menge CO_2 welche aus einem Gew.-Theil C entsteht, 0·2164 ihre specifische Wärme, dann $8^8/_9$ die Menge des N, welche in der Luft der entsprechenden Menge O beigemengt ist, und 0.244 seine specifische Wärme. Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, das aller vorhandene O verzehrt wird, und dass die Verbrennungsproducte alle Wärme aufnehmen, was in der Wirklichkeit jedoch nicht der Fall ist, daher die obigen Hitzegrade in Wirklichkeit nicht so hoch sind.

Die Heizanlagen, deren man sich bei technisch-chemischen Processen bedient, um hohe Temperaturen hervorzubringen, sind: Herd-, Schacht- oder Flammenöfen, mit oder ohne Gebläse, und die Substanzen werden in ihnen entweder direct, oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln erhitzt. In einem Flammenofen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Herd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydirend oder reducirend, während Schachtöfen, in denen das Schmelzgut mit dem Brennmaterial gemengt ist, vorzugsweise für reducirende Schmelzprocesse sich eignen.

Das Löthrohr ist ein Apparat, mit welchem man im Kleinen gleichfalls die beiden entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt, je nachdem man die Probe in das Innere der Flamme (Reductionsflamme), oder in die äussere Spitze derselben hält (Oxydationsflamme).

Beleuchtung.

Alle Körper strahlen bei höheren Temperaturen Licht aus, dessen Intensität abhängig ist von dem Aggregatzustand des Körpers und von der Temperatur.

Glühende Gase leuchten weniger als flüssige und feste Körper, weil die letzteren bei gleichem Volumen weit mehr wägbare Theilchen, also mehr leuchtende Punkte enthalten. Daher brennt H mit wenig leuchtender Flamme, bläst man aber Kohlenpulver durch die H-Flamme, so leuchtet sie sehr lebhaft.

Nur die Lichtentwicklung fester Körper ist für die künstliche Beleuchtung genügend. Die festen Körper erglühen im Allgemeinen bei 500° mit rothem Lichte (Rothglut), bei 1000° mit weissem (Weissgluth), und bei den höchsten Hitzegraden mit weissblauem Lichte (Blaugluth).

Zur künstlichen Beleuchtung werden, mit wenig Ausnahmen, brennende Kohlenwasserstoffgase verwendet, in deren

Flamme feinvertheilter Kohlenstoff (Russ) im weissglühenden Zustande der Träger der Lichtentwicklung ist.

Die Leuchtstoffe sind entweder schon an und für sich gasförmige Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas), oder es sind flüssige Kohlenwasserstoffe, welche beim einfachen Erhitzen gasförmig werden (Petroleum), oder es sind andere feste oder flüssige Substanzen (Unschlitt, Wachs, Stearin, Oele), die bei der trockenen Destillation, welche im Dochte stattfindet, Kohlenwasserstoffgase geben.

Der wichtigste Bestandtheil dieser gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist das Aethylen, welches für die Leuchtkraft der Flamme massgebend ist. Das Aethylen wird nämlich in der Rothglühhitze zerlegt in C und Sumpfgas ($C_2H_4 = C + CH_4$), in der Weissglühhitze aber in C und H ($C_2H_4 = C_2 + H_4$). In allen Fällen wird also C im feinstvertheilten Zustande ausgeschieden (Russ), dieser kommt in der Flamme zum Glühen und ist die Grundlage der Lichtentwicklung.

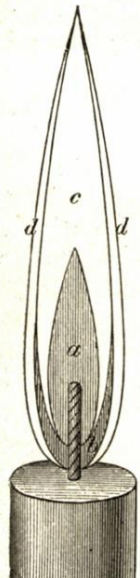


Fig. 15.

Betrachtet man eine einfache Kerzenflamme (Fig. 15), so kann man an derselben deutlich vier Theile unterscheiden: *a*) ein nicht leuchtender dunkler Kern um den Docht, *b*) die ihn nach unten umgebende blaue Hülle, *c*) der ihn nach oben umgebende hellweisse Lichtkegel und *d*) der den ganzen Flammenkörper umhüllende, schwach leuchtende Schleier.

Durch den Docht werden die geschmolzenen Stearin-, Wachs oder Unschlitt-Theile aufgesaugt, durch die Hitze der Flamme der trockenen Destillation unterzogen und in Kohlenwasserstoffe verwandelt, welche sich nach allen Seiten, namentlich nach oben verbreiten. Diese bilden den dunklen Kern. Im untersten Theile der Flamme, wo der Luftzutritt am grössten ist, verbrennen die Gase, ohne Ausscheidung von Kohlenstoff, zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure. Dies bildet den unteren lasurblauen Saum.

Im hellleuchtenden Theile wird das Aethylen in Sumpfgas und C, oder in H und C zerlegt, das Sumpfgas oder der H verbrennt, während der ausgeschiedene C weissglühend leuchtet. Der glühende C verbrennt erst im äusseren Schleier zu Kohlensäure.

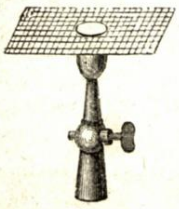


Fig. 16.

Hält man einen kalten Körper (Metallplatte) in die Flamme, so wird sie abgekühlt, der glühende Kohlenstoff wird als Russ am kalten Körper abgeschieden.

Hält man in die Flamme (Spiritus- oder Gasflamme) ein feinmaschiges Drahtgitter, so wird sie so abgekühlt, dass sie oberhalb des Gitters nicht mehr weiter brennen kann. (Fig. 16.) Hält man hingegen das Drahtnetz über die Mündung eines Gasbrenners und zündet das Gas über dem Drahtnetze

an, so reicht die Flamme nur bis zum Gitter, und setzt sich nicht unter dasselbe fort. (Fig. 17.)

Auf dieser Eigenschaft des Drahtnetzes beruht die Einrichtung der Davy'schen Sicherheitslampe. (Fig. 18.) Bei dieser Lampe ist die Flamme mit einem feinen Drahtgitter umgeben. Kommt man mit einer solchen Lampe in einen Raum, in welchem schlagende Wetter vorhanden sind, so entzünden sich dieselben wohl innerhalb des Gitters und brennen mit blauer Flamme. Diese Flamme pflanzt sich aber durch das Gitter nicht nach aussen fort. Dadurch wird der Arbeiter vor der Explosion geschützt und zugleich durch die Veränderung der Flamme in der Lampe gewarnt, dass er sich noch rechtzeitig zurückziehen und für Erneuerung der Luft durch Ventilation sorgen kann. Bei starkem Wetterzug in der Grube jedoch geht die Explosion auch durch das Gitter.

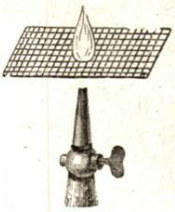


Fig. 17.

Wird einer Flamme zu wenig Luft zugeführt, so tritt eine unvollständige Verbrennung ein, der Kohlenstoff wird nicht mehr weissglühend, sondern nur rothglühend und es scheidet sich sogar ein Theil unverbrannter C aus. Die Flamme wird roth und russend.

Wird umgekehrt der Luftzutritt über ein gewisses Mass verstärkt, so vermindert sich der leuchtende Theil, bis die ganze Flamme blau brennt. Dadurch hört die Flamme zwar auf zu leuchten, aber die Hitze derselben wird in Folge der rascheren Verbrennung bedeutend erhöht. Dieses ist der Fall bei der Gasflamme im Bunsen'schen Brenner. (Fig. 19.) Hier wird das Leuchtgas, bevor es zum Verbrennen kommt in der Röhre *a* mit Luft gemischt. Bei *b* strömt das Gas und durch die Oeffnungen *o* die Luft ein. Diese Flamme ist blau, sehr heiss und ist eine Heizflamme, welche zum Kochen etc. verwendet wird. Verschliesst man die Oeffnungen *o* mit den Fingern, so wird die Flamme wieder leuchtend.

Fig. 18.

Fig. 19.

Silicium, Kiesel. Si.

At.-Gew. = 28.

Das amorphe Si wurde von Berzelius 1823, das krystallisirte 1856 von Sainte-Claire-Deville entdeckt.

Vorkommen. Das Silicium findet sich nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselerde (Siliciumdioxyd) oder in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen, in den kieselsauren Salzen, in gewaltigen Massen vor, und ist eines der verbreitetsten Elemente.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Durch Glühen von Kieselfluor-Kalium mit Kalium:

$$\underset{\text{Kieselfluor-kalium}}{K_2SiFl_6} + \underset{\text{Kalium}}{4K} = \underset{\text{Kalium-fluorid}}{6KFl} + \underset{\text{Silicium}}{Si}$$

Das Fluorkalium wird durch Auslaugen mit Wasser entfernt und das Silicium bleibt als amorphes, glanzloses, braunes Pulver zurück, welches sich beim Erhitzen an der Luft leicht entzündet und zu Kieselerde verbrennt.

2. Schmilzt man Kieselfluorkalium mit Zink und Natrium zusammen, so entsteht Silicium, das sich in Zink auflöst, und beim Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. Das Zink wird durch Salpetersäure entfernt. Das krystallisirte Si bildet schwarze glänzende Octaëder oder Blättchen, welche sehr hart sind. Dichte = 2·49. Ist unverbrennlich, in sehr hoher Temperatur schmelzbar.

Das Silicium zeigt grosse Aehnlichkeit mit B und C.

Verbindungen. Das Si verbindet sich mit H, Cl, Br, Fl, S und einigen Metallen.

Siliciumwasserstoff, H_4Si, bildet sich beim Behandeln von Silicium-Magnesium mit HCl:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + H_4Si.$$

Farbloses, an der Luft mit Detonation selbst entzündliches Gas, mit weisser Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel zu SiO_2 und Wasser verbrennend, wie PH_3.

Siliciumchlorid: $SiCl_4$, wird erhalten, wenn man Cl über ein glühendes Gemenge von SiO_2 und C leitet:

$$SiO_2 + C + Cl_4 = SiCl_4 + CO_2.$$

Farblose, bei 59° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff zerfällt.

Siliciumfluorid: $SiFl_4$ erhält man durch Einwirken von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Flussspath ($CaFl_2$) und Kieselerde (SiO_2):

$$2CaFl_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 2H_2O + SiFl_4.$$

Das Gas ist farblos, raucht an der feuchten Luft und muss unter Quecksilber aufgefangen werden. Von Alkohol wird es absorbirt. Durch Wasser wird es in Kieselsäure H_4SiO_4, und Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6 zersetzt.

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

Man leitet das $SiFl_4$-Gas mittelst einer Röhre bis auf den Boden eines Cylinders, in welchen man so viel Quecksilber gegeben hat, dass die Röhre unter Quecksilber mündet. Darüber giesst man erst Wasser. Das Rohr darf nicht im Wasser ausmünden, weil es sonst durch die sich ausscheidende H_4SiO_4 verstopft würde. Die Kieselsäure entfernt man durch Filtriren. Die im

Wasser aufgelöste Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit. Sie bildet mit Metallen Kieselfluormetalle, indem der H durch Metalle ersetzt wird. $K_2 Si Fl_6$ und $Ba Si Fl_6$ sind unlöslich im Wasser, daher diese Säure als Reagens auf Kalium- und Bariumsalze angewendet wird.

Silicium und Sauerstoff.

Man kennt ein Anhydrid und zwei Säuren:

$Si O_2 = Si \begin{cases} O \\ O \end{cases}$ Kieselsäureanhydrid
Siliciumdioxyd

$H_4 Si O_4 = Si \begin{cases} O—H \\ O—H \\ O—H \\ O—H \end{cases} = \begin{matrix} H_4 \\ Si \end{matrix} \Big\} O_4$ Kiesel-säure

$H_2 Si O_3 = Si \begin{cases} O—H \\ O—H \\ O \end{cases} = \begin{matrix} H_2 \\ Si \end{matrix} \Big\} O_3$ Meta-Kieselsäure

von der letzteren kennt man nur die Salze.

Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd, auch Kieselerde genannt, $Si O_2$.

Vorkommen. Das Kieselsäureanhydrid kommt krystallisirt und amorph vor. Krystallisirt kommt es als Quarz, mit allen seinen Abänderungen, vor; wie Bergkrystall, Citrin, Amethyst, Rauchtopas, Achat, Chalcedon, Feuerstein, Hornstein etc. Der Quarz bildet in losen Körnern an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse oder in Körnern, die durch ein Bindemittel zu Sandstein vereinigt sind, grosse Gebirgsmassen. Das krystallisirte $Si O_2$ ist sehr hart, farblos oder mannigfach gefärbt, nur vor dem Knallgasgebläse schmelzbar. Dichte = 2·6. Unlöslich in Wasser, Säuren, und Alkalien.

Amorphes $Si O_2$ kommt als Opal vor. Es bildet glasige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte. Dichte = 2·2. Künstlich erhält man es durch Ausglühen von Kieselsäure. Es ist dann ein weisses, äusserst lockeres, geschmackloses Pulver. Das amorphe $Si O_2$ ist zwar in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlöslich, aber in den Alkalien, und das künstlich dargestellte sogar in den Alkalicarbonaten löslich.

Anwendung. Siliciumdioxyd wird in Form von Quarz oder Sand zur Fabrikation des Glases, Porzellans, Steingutes, zur Erzeugung feuerfester Ziegel, zur Mörtelbereitung, die schönen Varietäten des Quarzes werden auch als Schmuckstein verwendet.

Kieselsäure, $H_4 Si O_4$, wird als weisser, flockiger, gelatinöser Niederschlag erhalten, wenn man eine Wasserglaslösung mit Salzsäure

versetzt, oder wenn man $SiFl_4$ ins Wasser leitet. Die gallertartige Kieselsäure verliert schon beim Trocknen an der Luft Wasser, indem von 3 Mol. derselben 4 Mol. Wasser austreten und sie sich in die Anhydrosäure $H_4Si_3O_8$ verwandelt; bei 100° tritt abermals 1 Mol. Wasser aus und es entsteht eine andere Anhydrosäure, $H_2Si_3O_7$, diese geht beim Glühen in SiO_2 über. Die Kieselsäure ist im Wasser, in Säuren und Alkalien löslich.

Nachdem sie im Wasser löslich ist, und sie bei vielen Verwitterungsprocessen entsteht, findet sie sich auch häufig im Quellwasser gelöst, namentlich in gewissen heissen Quellen auf Island (Geisir) und auf Neu-Seeland. Daraus schlägt sie sich als amorphes Kieselsäureanhydrid in der Form des Kieselsinters nieder. Dem gleichen Grunde verdanken gewisse Versteinerungen (Holzstein, Holzopal) ihre Entstehung.

Lebende organische Wesen nehmen aus dem Wasser und aus der Erde Kieselsäure auf. Wir finden sie in den Halmen der Gräser, in den Schachtelhalmen, im spanischen Rohre, wo sie die glatte harte Oberfläche bildet, in den Kieselschalen der Infusorien, als Kieselguhr oder Infusorienerde bekannt, sowie in geringer Menge in den Federn und Haaren der höheren Thierklassen.

Silicate oder kieselsaure Salze.

Die Kieselsäure besitzt die Fähigkeit, sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu Salzen verbinden zu können. Man unterscheidet Orthosilicate, Metasilicate und Polysilicate.

Die Orthosilicate werden von der normalen Kieselsäure abgeleitet:

$\acute{M}_4SiO_4$ Orthosilicate; z. B.

$\acute{\acute{Z}n}_2SiO_4$ Zinksilicat, Kieselgalmei,

$\acute{\acute{M}g}_2SiO_4$ Olivin.

Den Metasilicaten liegt eine für sich nicht darstellbare Anhydrosäure zu Grunde, welche durch Austritt von ein Mol. Wasser entstanden ist: $H_4SiO_4 - H_2O = H_2SiO_3$.

$\acute{M}_2SiO_3$ Metasilicate; z. B.

Na_2SiO_3 Natriummetasilicat,

$\acute{\acute{C}}aSiO_3$ Augit,

$\acute{\acute{M}}gSiO_3$ Hornblende.

Die Metasilicate sind am zahlreichsten. Die Polysilicate sind Salze verschiedener Anhydrosäuren, welche entstehen, wenn aus zwei

oder mehr Molekülen Kieselsäure ein oder mehr Moleküle Wasser austreten. Die entsprechenden Anhydrosäuren sind meist nicht darstellbar.

Man unterscheidet:

Disilicate (Dikieselsäure = $H_8 Si_2 O_8$):

$\acute{M}_6 Si_2 O_7$ Hexadisilicat; $Al_2 Si_2 O_7$ Kaolin, $Mg_3 Si_2 O_7$ Serpentin.

$\acute{M}_4 Si_2 O_6$ Tetradisilicat; $Ca Mg Si_2 O_6$ Diopsid.

$\acute{M}_2 Si_2 O_5$ Disilicat.

Trisilicate (Trikieselsäure = $H_{12} Si_3 O_{12}$):

$\acute{M}_8 Si_3 O_{10}$ Octotrisilicat; $Ca Al_2 Si_3 O_{10}$ Labrador.

$\acute{M}_6 Si_3 O_9$ Hexatrisilicat.

$\acute{M}_4 Si_3 O_8$ Tetratrisilicat; $Mg_2 Si_3 O_8$ Meerschaum.

$\acute{M}_2 Si_3 O_7$ Ditrisilicat.

Tetra-, Penta-, Hexa- etc. Silicate.

Die Silicate stellt man gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Quarz mit den Hydroxyden oder Carbonaten dar, wobei Wasser oder CO_2 ausgetrieben wird.

Die Silicate der Alkalimetalle sind im Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Viele von diesen werden durch Salzsäure, unter Ausscheidung von Kieselsäure, zerlegt; diese heissen: aufschliessbare Silicate. Die nicht aufschliessbaren Silicate werden durch Zusammenschmelzen mit den Hydroxyden oder Carbonaten von Kalium, Natrium, Calcium oder Barium oder durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure in den löslichen Zustand übergeführt, welche Operation man das Aufschliessen der Silicate nennt.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel P ist nöthig zur Darstellung von 392 Grm. krystallisirter Phosphorsäure?

Antw.: $P = 31$

$H_3PO_4 = 98$, daher

$P\ x$	$392\ H_3PO_4$
$H_3PO_4\ 98$	$31\ P$

$x = 392 \cdot 31 : 98 = 124$ Grm. P.

2. Wie viel Grm. $CaCO_3$ sind erforderlich, um 100 Liter CO_2 darzustellen?

Antw.: 100 Liter $CO_2 = 100 \times 1{\cdot}97$ (Lit.-Gew.) = 197 Grm. CO_2.

Aus 100 Grm. $CaCO_3$ entstehen 44 Grm. CO_2, daher:

$CaCO_3\ x$	$197\ CO_2$
$CO_2\ 44$	$100\ CaCO_3$

$x = 19700 : 44 = 447{\cdot}7$ Grm. $CaCO_3$.

3. Wie viel Grm. wiegen 100 C.C. CO_2 bei 20° und 757mm Barom. im feuchten Zustande gemessen? (0·177 Grm.)

4. Wie viel Grm. P sind erforderlich, um 3 Liter PH_3 zu erzeugen? (16·68 Grm.)

5. Wie viel Grm. H_3PO_4 erhält man aus 93 Grm. P? (294 Grm.)

6. Wie viel Liter CO_2 erhält man aus 100 Grm. $CaCO_3$? (89·2 Lit.)

7. Wie viel Grm. Natriumacetat braucht man, um 16 Grm. CH_4 zu erzeugen? (82 Grm.)

8. Wie viel Lit. CH_4 erhält man aus 100 Grm. Natriumacetat? (27·2 Lit.)

9. Wie viel Grm. B_2O_3 geben 100 Grm. Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,aq$? (18·32 Grm.)

10. Wie viel Grm. SiO_2 sind erforderlich zur Erzeugung von 1 Liter $SiFl_4$? (2·69 Grm.)

Recapitulation.

Die Metalloïde oder Nichtmetalle besitzen keinen Metallglanz (Tellur ausgenommen), sind schlechte Leiter der Elektricität und Wärme, verbinden sich mit Wasserstoff (Bor ausgenommen), haben eine geringe Dichte, und liefern durch Verbindung mit Sauerstoff saure oder indifferente Oxyde, und in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff, Säuren und keine Basen.

Nach ihrer Werthigkeit und nach der Aehnlichkeit ihres chemischen Verhaltens theilt man sie in Gruppen.

1. Wasserstoffgruppe, einwerthig.
   Wasserstoff.
2. Chlorgruppe, Halogene, einwerthig.
   Chlor,
   Brom,
   Jod,
   Fluor.
3. Sauerstoffgruppe, zweiwerthig.
   Sauerstoff,
   Schwefel,
   Selen,
   Tellur.
4. Stickstoffgruppe, drei- und fünfwerthig.
   Stickstoff,
   Phosphor.
5. Borgruppe, dreiwerthig.
   Bor.
6. Kohlenstoffgruppe, vierwerthig.
   Kohlenstoff,
   Silicium.

Typen.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass die chemischen Verbindungen eine auffallende Uebereinstimmung in ihrer Structur zeigen, und die meisten nach vier Formen gebildet sind. Als Modelle dieser Formen lassen sich aufstellen: H_2 Wasserstoff, H_2O

Wasser, H_3N Ammoniak, H_4C Sumpfgas, die man auch Grundformen oder Typen nennt.

Der erste Typus, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, repräsentirt alle Verbindungen, deren Molekül aus zwei Atomen einwerthiger Elemente besteht.

Der zweite Typus, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, umfasst sämmtliche Verbindungen, deren Molekül aus 1 Atom eines zweiwerthigen Elements und 2 Atomen eines einwerthigen, oder aus 2 Atomen eines zweiwerthigen Elementes besteht. Hieher gehört auch der Typus Schwefelwasserstoff, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$, als Grundform für Schwefelverbindungen.

Der dritte Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, bezeichnet die Verbindungen, deren Molekül aus 1 Atom eines dreiwerthigen und drei Atomen eines einwerthigen, oder aus zwei Atomen eines dreiwerthigen Elementes zusammengesetzt ist.

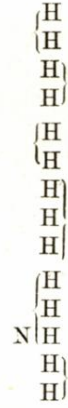
Der vierte Typus, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$, gibt ein Structurmodell derjenigen Verbindungen, deren Molekül ein vierwerthiges Atom mit vier einwerthigen oder zwei zweiwerthigen Atomen enthält.

Alle diese Typen nehmen im Gaszustande 2 Volumina ein, d. h. jedes Molekül derselben hat das doppelte Volum von 1 Atom Wasserstoff.

Aus jedem der vorstehenden Typen erhält man noch weitere Grundformen durch Zusammentreten und Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen Molekül, man nennt sie multiple oder condensirte Typen. Der Raum, welchen ein Molekül derselben in Gasgestalt einnimmt, beträgt ebenfalls 2 Volumina.

primär	secundär	tertiär
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ . . . . .
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ . . . .
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ . . . .
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$.

Ausser diesen gibt es noch gemischte oder Combinationtypen; z. B.



Typus Wasserstoffwassser.

Typus Wasserstoffammoniak.

Typus Ammoniakwasser.

Chemische Charaktere.

Die Auffassung chemischer Verbindungen nach Typen gibt uns einen bequemen Anhaltspunkt für die Charakteristik und Classification derselben.

1. Säuren. Säuren sind Verbindungen im Typus Wasserstoff, Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der Wasserstoff theilweise durch ein einfaches oder zusammengesetztes, elektronegatives (Säure-) Radical vertreten ist.

Darnach gibt es also dreierlei Säuren: Wasserstoff-, Oxy- und Sulfo-Säuren. Säuren, welche 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff enthalten, heissen mono-, di-, tri-, tetrahydrisch; Säuren, welche 1, 2, 3 oder 4 Atome durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, heissen ein-, zwei-, drei-, vierbasisch.

Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxysäure der Wasserstoff theilweise mit der erforderlichen Menge von Sauerstoff in der Form von Wasser austritt, so entstehen Anhydrosäuren.

2. Basen. Basen sind Verbindungen im Typus Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der Wasserstoff theilweise durch elektropositive, einfache (Metalle) oder zusammengesetzte Radicale vertreten ist.

Man unterscheidet demnach Oxy- und Sulfobasen.

Basen, welche 1, 2, 3 Atome durch Säureradicale vertretbaren Wasserstoff enthalten, heissen mono-, di-, trihydrische Basen.

Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxybase der Wasserstoff theilweise mit der erforderlichen Menge Sauerstoff als Wasser austritt, so entstehen Anhydrobasen.

3. Anhydride. Anhydride sind Verbindungen im Typus Wasser, worin der gesammte Wasserstoff entweder durch ein und das-

selbe elektropositive (Metalloxyde) oder elektronegative (Säureanhydride) Radical vertreten ist.

4. Sulfide sind Verbindungen im Typus Schwefelwasserstoff, worin der gesammte Wasserstoff durch ein und dasselbe elektropositive oder elektronegative Radical vertreten ist.

5. Salze. Salze sind Verbindungen im Typus Wasserstoff, Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der gesammte Wasserstoff theilweise durch elektropositive, theilweise durch elektronegative Radicale vertreten ist.

Demnach unterscheidet man Haloid-, Oxy- und Sulfosalze.

6. Saure Salze. Saure Salze sind Säuren, worin der Wasserstoff nur theilweise durch elektropositive Radicale vertreten ist.

Saure Salze können nur mehrbasische Säuren bilden.

7. Basische Salze sind Basen, worin der Wasserstoff nur theilweise durch elektronegative Radicale vertreten ist.

Nur mehrhydrige Basen können basische Salze bilden.

8. Anhydrosalze sind Salze der Anhydrosäuren oder Anhydrobasen.

Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte.

Bei der Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte wird der Wasserstoff als die Einheit, als Normalelement angenommen.

1 Atom, H = 1 Gew.-T.
1 Volum, H = 1 „
1 Molekül, H_2 = 2 „

Molekulargewicht. Nach dem Gesetze von Avogadro enthalten alle Gase in gleich grossem Raume, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, eine gleiche Anzahl Moleküle. Daraus ergibt sich:

Die Gewichte der Moleküle, oder die Molekulargewichte, verhalten sich wie die Gasvolumgewichte bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Bei der Betrachtung der gasförmigen Elemente H, Cl, O, N haben wir gefunden, dass jedes Molekül derselben aus zwei Atomen besteht, und bei der Betrachtung ihrer gasförmigen Verbindungen HCl, H_2O, H_3N, dass das Volumen der Verbindung immer doppelt so gross ist als 1 Volum H, oder das Molekül der Verbindung doppelt so gross ist als 1 Atom H. Somit ist das Molekulargewicht diejenige Menge eines Körpers, welche im Gaszustande den Raum von 2 Atomen (Volumen) Wasserstoff einnimmt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor:

1. Die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Körper sind gleich gross und nehmen denselben Raum ein, wie zwei Atome Wasserstoff.

2. Das Molekulargewicht eines Körpers findet man, wenn man dessen Volumgewicht, als Gas, mit zwei multiplicirt. Denn:

M : m = V : v die Molekulargewichte verhalten sich wie die Volumgewichte.

m = 2 = Mol.-Gew. des H

v = 1 = Vol. „ „ H; somit

M : 2 = V : 1; M = 2 V.

Die Molekulargewichte der Gase verhalten sich aber auch ebenso wie ihre Dichten:

M : m = D : d

m = 2 = Mol.-Gew. des H

d = 0·0692 = Dichte des H, somit:

M : 2 = D : 0.0692, daher:

$$M = \frac{2}{0{\cdot}0692} D = 28{\cdot}9\ D$$

Man findet daher das Molekulargewicht eines Körpers auch, wenn man seine Dampf-Dichte mit 28·9 multiplicirt.

Atomgewicht. Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ist die Kenntniss des Molekulargewichtes dieses Körpers im freien Zustande erforderlich. Da die Moleküle der gasförmig darstellbaren Elemente, mit wenigen Ausnahmen, aus zwei Atomen bestehen, so braucht man das Molekulargewicht blos durch 2 zu dividiren, und man erhält das Atomgewicht. Zur grösseren Sicherheit ist jedoch auch die Kenntniss der Molekulargewichte der Mehrzahl seiner Verbindungen, sowie deren procentische Zusammensetzung erforderlich. Man nimmt dann als Atomgewicht dieses Elementes diejenige ganze Zahl an, die das grösste gemeinschaftliche Mass für seine in dem Molekül seiner Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen ist.

Das Molekulargewicht des Stickstoffs ist 28, somit $^{28}/_{2}$ = 14 sein Atomgewicht.

Ferner:

1 Mol.	NH_3	= 17	enthält	14	Stickstoff	und	3	Wasserstoff.
1 „	N_2O	= 44	„	28	„	„	16	Sauerstoff.
1 „	NO	= 30	„	14	„	„	16	„
1 „	NO_2	= 46	„	14	„	„	32	„
1 „	N_2O_5	= 108	„	28	„	„	80	„
1 „	HNO_3	= 63	„	14	„	„	49	Sauerstoff und Wasserstoff.

In diesen Verbindungen ist 14 das grösste gemeinschaftliche Mass der in den Molekülen derselben vorhandenen Stickstoffmengen, somit 14 das Atomgewicht des Stickstoffs.

Bei vielen Elementen, welche selbst nicht gasförmig darstellbar sind und deren Verbindungen auch nicht flüchtig sind, ist eine Atomgewichtsbestimmung in dieser Art nicht möglich.

Bei solchen Elementen nimmt man das Verbindungsgewicht als Atomgewicht an und controlirt dieses durch die specifische Wärme.

Nach dem Gesetze von Dulong und Petit verhalten sich die Atomgewichte verkehrt wie die specifischen Wärmen; d. h. je grösser das Atomgewicht eines Elementes, desto kleiner die specifische Wärme.

Es ist somit das Product aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme eine constante Zahl, oder die Atomwärme der Elemente ist gleich gross.

Diese constante Zahl ist 6 — 6·8 oder im Mittel = 6·4.

Will man nun die Richtigkeit des angenommenen Atomgewichtes eines Elementes controliren, so multiplicirt man das Atomgewicht mit dessen specifischer Wärme; ist das Product 6·4 oder nahezu so gross, so ist das Atomgewicht richtig. Z. B.

	Specifische Wärme.	Atomgewicht.	Product
Schwefel	0·203	32	6·48
Quecksilber	0·032	200	6·4
Blei	0·031	207	6·41
Silber	0·059	108	6·37
Zink	0·095	65	6.39
Zinn	0.054	118	6·37

Beziehungen der Gas-Volumgewichte zu den Atom- und Molekulargewichten.

Wenn 1 Vol. H = 1 wiegt, so wiegt 1 Vol. N = 14, 1 Vol. O = 16, 1 Vol. Cl = 35·5 u. s. w. Daraus ersieht man, dass die Gasvolumgewichte der Elemente in der Regel mit dem Atomgewichte zusammenfallen.

Auf dieselbe Einheit (H = 1) bezogen, sind die Gasvolumgewichte bei der Mehrzahl der im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente zugleich die Atomgewichte.

Bei Phosphor und Arsen ist das Gasvolumgewicht doppelt so gross als ihr aus dem Molekulargewichte ihrer Verbindungen gefundenes Atomgewicht. Jedes Volum derselben enthält daher zwei Atome und jedes Molekül 4 Atome und 1 Atom P oder As ist nur halb so gross als ein Atom H.

Bei Quecksilber, Zink und Cadmium ist das Gasvolumgewicht nur halb so gross als ihr Atomgewicht, daher enthält ihr Volum nur $^1/_2$ Atom und ihr Molekül 1 Atom, und ihre Atome sind doppelt so gross wie 1 Atom H.

Nachdem die Moleküle aller gasförmigen Verbindungen einen so grossen Raum wie 2 Atome Wasserstoff einnehmen, so folgt daraus: dass das Vol.-Gew. eines Körpers, Element oder Verbindung gleich ist der Hälfte seines Molekulargewichtes.

Die folgende Tabelle bringt die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome und Moleküle einfacher Gase zur Anschauung.

Name des Elementes	Atom-gewicht	Atom-Volum	Volum-gewicht	Dazugehörige Volumina	Molekular-gewicht	Dazugehörige Volumina
Wasserstoff	1.	H	1.	H	2.	H H
Chlor	35.5	Cl	35.5	Cl	71.	Cl Cl
Sauerstoff	16.	O	16.	O	32.	O O
Stickstoff	14.	N	14.	N	28.	N N
Phosphor	57.	P	62.	P P	128.	P P P P
Arsen	75.	As	150.	As As	300.	As As As As
Quecksilber	200.	Hg	100.	$\frac{Hg}{2}$	200.	Hg
Zink	65.	Zn	32.5	$\frac{Zn}{2}$	65.	Zn
Cadmium	112.	Cd	56.	$\frac{Cd}{2}$	112.	Cd

Nach Seite 12 gibt das Volumgewicht eines Gases multiplicirt mit 1 Krith, das Gewicht eines Liters in Grammen, somit stellt das Molekulargewicht multiplicirt mit 1 Krith, das Gewicht von 2 Litern Gas vor:

$$\text{Mol.-Gew.} \times 0{\cdot}0896 = 2 \text{ Lit.}$$

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{2}{0{\cdot}0896} \text{ Lit.} = 22{\cdot}32 \text{ Lit.}$$

Das Molekular-Gewicht eines Gases stellt somit immer das Gewicht von 22·32 Litern dieses Gases in Grammen vor.

Dieser Umstand gibt uns bei gewissen stöchiometrischen Berechnungen grosse Erleichterungen. Z. B.:

1. Wie viel Liter Sauerstoff erhält man aus 500 Grm. $KClO_3$?

Antw.:

Lit. O x	500 Grm. $KClO_3$
Grm. $KClO_3$ 122·5	48 Grm. O
Grm. O 32	22·3 Lit. O

$x = 136{\cdot}53$ Lit. O.

2. Wie viel Liter NO erhält man aus 189 gr HNO_3 durch Kupfer?

Antw.:

Lit. NO x	189 Grm. HNO_3
Grm. HNO_3 504	60 Grm. NO
Grm. NO 30	22·3 Lit. NO

$x = 16{\cdot}72$ Lit. NO.

3. Wie viel Grm. Zn ist nöthig zur Darstellung von 50 Lit. H?

Antw.:

Zn x	50 Lit. H
Lit. H 22·3	65 Zn

$3250 : 22{\cdot}3 = 141{\cdot}2$ Grm. Zn.

4. Wie viel Grm. Cu braucht man zur Erzeugung von 44·6 Lit. SO_2?

Antw.:

Cu x	44·6 Lit. SO_2
Lit. SO_2 22·3	65·4 Cu

$65{\cdot}4 \times 44{\cdot}6 : 22{\cdot}3 = 126{\cdot}8$ Grm. Cu.

5. Wie viel Grm. $CaCO_3$ sind nothwendig zur Darstellung von 89·2 Lit. CO_2?

Antw.:

$CaCO_3$ x	89·2 Lit. CO_2
Lit. CO_2 22·3	100 $CaCO_3$

$8920 : 22{\cdot}3 = 400$ Grm. $CaCO_3$.

6. Wie viel Lit. CH_4 erhält man aus 300 Grm. Natriumacetat?

Antw.:

Lit. CH_4 x	300 $NaC_2H_3O_2$
$NaC_2H_3O_2$ 82	22·3 Lit. CH_4

$22{\cdot}3 \times 300 : 82 = 81{\cdot}6$ Lit. CH_4.