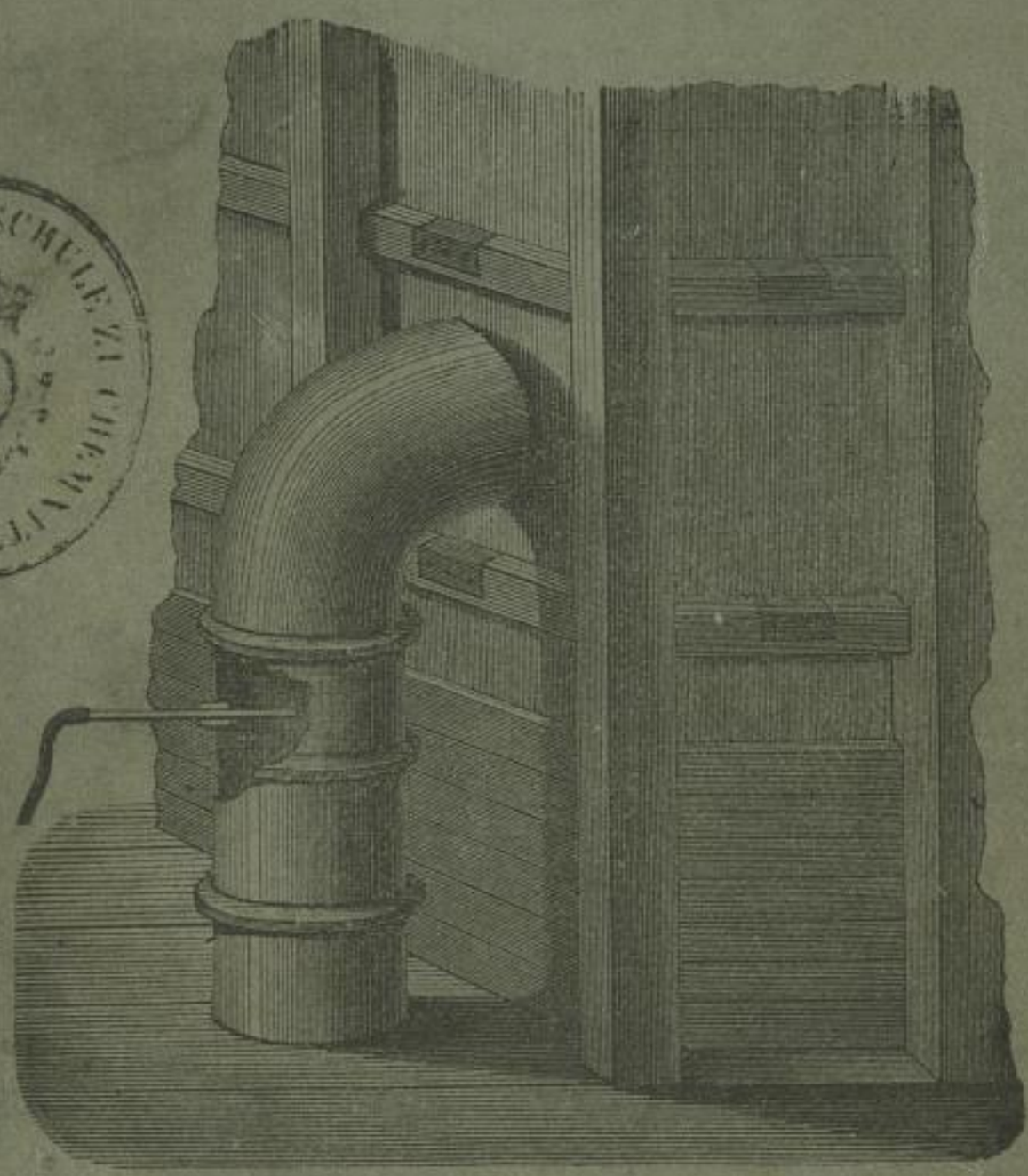
ANLEITUNG ZUR CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG

DER

INDUSTRIE-GASE.

VON

Dr. CLEMENS WINKLER,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER K. S. BERGACADEMIE FREIBERG.



ERSTE ABTHEILUNG:
QUALITATIVE ANALYSE.

MIT 31 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

FREIBERG,
J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).
1876.

ANLEITUNG

ZUR

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG

DER

INDUSTRIE-GASE.

VON

Dr. CLEMENS WINKLER,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER K. S. BERGACADEMIE FREIBERG.

ERSTE ABTHEILUNG:

QUALITATIVE ANALYSE.

MIT 31 IN DEN TEXT GETRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND
EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

FREIBERG,
J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).
1876.

Vorwort.

Von der Ueberzeugung beseelt, dass die Auffindung geeigneter Methoden zur raschen Untersuchung der durch die Industrie erzeugten gasförmigen Producte von vortheilhaftester Rückwirkung auf die Verfolgung, das Verständniss und die Ausbildung der verschiedenen Grossprocesse sein müsse, habe ich mich seit einigen Jahren damit beschäftigt, einen systematischen Gang der technisch-chemischen Gasanalyse auszuarbeiten und erlaube mir nun, als erstes Product dieser Bestrebung, das vorliegende Büchlein, enthaltend, zunächst eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Industriegase, der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Die in der analytischen Chemie allgemein gültige Regel, der quantitativen Untersuchung eines Körpers seine qualitative vorauszuschicken und die sich dabei ergebenden Bestandtheile verschiedenen Gruppen einzuordnen, hat sich auch bei der Untersuchung von Gasgemengen als unbedingt nothwendig herausgestellt und vielleicht ist die Nichtberücksichtigung dieser Nothwendigkeit die Ursache gewesen, dass die technisch-chemische Gasanalyse bis jetzt so auffallend langsam vorwärts geschritten ist.

Wenn ich im Nachstehenden versuche, in gedrängter Weise einen Gang vorzuzeichnen, welcher es ermöglichen soll, die Beschaffenheit irgend eines Gasgemenges festzustellen, bevor man das Quantitätsverhältniss ermittelt, welches zwischen seinen Bestandtheilen obwaltet, so bin ich mir wohl bewusst, nur Unvollkommenes geschaffen zu haben. Aber, wenn meine Hoffnung mich nicht trügt, wird das Wenige und Mangelhafte, was ich jetzt zu bieten vermag, sich in Kürze als entwicklungsfähig erweisen

und bei sachkundiger Pflege dereinst zu einem neuen und sicherlich wichtigen Zweige der analytischen Chemie heranwachsen.

In einiger Zeit — vielleicht in Jahresfrist — gedenke ich dieser Abtheilung eine zweite folgen zu lassen, welche die quantitative Analyse der Industriegase behandeln und in engstem Anschluss zur ersten stehen wird.

Besonderen Dank habe ich Herrn Ferdinand Bischoff, Hüttenmeister auf dem Blaufarbenwerke Pfannenstiel bei Aue, auszusprechen, welcher es auf meine Bitte übernahm, die zugehörigen Skizzen in kunstgerechter Zeichnung auszuführen. Der Schnitt letzterer erfolgte in dem bewährten xylographischen Atelier von F. A. Brockhaus in Leipzig, wie denn die Verlagshandlung überhaupt kein Opfer gescheut hat, um die Ausstattung des Büchleins zu einer guten und vollkommenen zu machen.

Freiberg, den 15. August 1876.

Clemens Winkler.

Inhalt.

IV. Salze.

V. Reagenspapiere.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

Dritter Abschnitt.

Erste Gruppe.

Zweite Gruppe.

Anleitung

zur

qualitativen Analyse

der

Industrie-Gase.

Einleitung.

Man nennt unser Zeitalter das Zeitalter der Steinkohle und des Dampfes und in der That hat es nie eine Periode gegeben, in welcher es der Mensch auch nur entfernt in dem Maasse verstanden hätte, durch Verbrennung Wärme zu erzeugen und diese direct zu verwenden, oder in mechanische Kraft umzusetzen, wie dies heutigen Tages der Fall ist. Grossartig und bewundernswerth sind die Wandlungen, die wir im Verlaufe von kaum einem halben Jahrhundert zu verzeichnen haben, imponirend die Macht, welche der menschliche Geist während dieser kurzen Zeitspanne über die Naturkraft erlangte. Er wirft sie in Fesseln und zwingt sie, seinen Zwecken zu dienen; mit ihrem Erkennen machte er sie sich unterthan und entwickelte sich dadurch selbst zum gebietenden, herrschenden Riesen.

War es unstreitig die fruchtbringende Forschung auf dem Gebiete der Naturwissenschaft, welche die heutige Machtentfaltung der civilisirten Menschheit herbeiführte und diese ein Herrscherreich errichten liess, das den ganzen Erdball umfasst, so darf doch andrerseits nicht vergessen werden, dass der Beherrscher eines Reichs auch ein getreuer, umsichtiger Verwalter desselben sein soll. Kein Staat, und stünde er bis an die Zähne in Waffen, vermag sich dauernd zu erhalten, wenn seine innere Verwaltung darniederliegt und das blühendste Geschäft kommt zum Verfall, sobald seinem Leiter der Sinn für Wirthschaftlichkeit abgeht. So auch hier. Mögen die Hülfsmittel, die uns die Schöpfung zur Aufrechterhaltung der einmal erlangten Macht und zu ihrer Weiterentfaltung

darbietet, auch unermesslich erscheinen, so fordert doch die intellectuelle Bildung von uns, das, was wir in engen Verhältnissen als gut, ja unumgänglich nothwendig erkennen lernten, auf die grosse Allgemeinheit zu übertragen. Ward, so zu sagen, die Mechanik zum Kriegsminister der souveränen Menschheit, so bedarf diese auch eines Finanzministers und dessen Funktion kann keiner andren Wissenschaft zufallen, als der Chemie.

Was die Chemie im Allgemeinen, wie auch in wirthschaftlicher Hinsicht während eines verhältnissmässig kurzen Zeitraums bereits geleistet hat, ist Jedermann bekannt. Nicht nur, dass eine glänzende Entdeckung der anderen auf dem Fusse folgte, sobald der erste Lichtstrahl der Erkenntniss in ein Jahrtausende altes Dunkel gefallen war; mit ihrem Emporblühen ward die Chemie auch die Schöpferin einer segenspendenden Technik, einer Technik von so tiefgreifenden, das allgemeine, wie das Einzelwohl fördernden Folgen, dass die heutige Generation derselben geradezu nicht mehr zu entbehren vermöchte.

Zur Ueberwachung der chemischen Fabrikindustrie — diese Bezeichnung im weitesten Sinne genommen — zur Verfolgung der von ihr betriebenen Processe, zur Aufstellung der nothwendigen Calculationen und Rentabilitätsberechnungen bedürfen wir vor Allem geeigneter Untersuchungsmethoden. Im rechten Erkennen dieser Nothwendigkeit, vielfach auch unter dem Zwange der Verhältnisse, ist man bestrebt gewesen, der Ausbildung der analytischen Chemie in entsprechender Weise Rechnung zu tragen. In erster Linie für den Ausbau des theoretischen Lehrgebäudes nöthig, bürgerte sich die Analyse allgemach auch in die Arbeitsstätten der Technik ein und die unmittelbare Folge hiervon war, dass sich das Bedürfniss nach rasch zum Ziele führenden, dabei aber möglichst genauen Untersuchungsmethoden geltend machte. Diesem Bedürfniss ist die vollkommenste Berücksichtigung zu Theil geworden und Männer, wie H. Rose, Fr. Mohr, vor Allem aber der sichtende Altmeister R. Fresenius, haben sich durch Ausbildung der Gewichts- und Maassanalyse, A. Plattner durch diejenige der Dokimasie und Löthrohrprobirkunde, den bleibenden

Dank nicht allein der theoretischen, sondern insbesondere auch der technischen Chemiker erworben. Nur eine Lücke ist geblieben und die Nothwendigkeit, sie auszufüllen, tritt mehr und mehr zu Tage: Es mangelt noch an einfachen, practischen Methoden zur Untersuchung der gasförmigen Producte, welche die Technik erzeugt. Die Gasanalyse ist seit Langem das Stiefkind der zerlegenden Chemie gewesen und seit der Publikation der classischen Arbeiten R. Bunsen's ist sie nur um wenige Schritte vorwärts gekommen. Bunsen's gasometrische Methoden sind aber vorwiegend für die Verfolgung rein wissenschaftlicher Zwecke bestimmt und, obwohl an sich unerreicht dastehend, vermochten sie sich doch nur ausnahmsweise in technische Laboratorien einzubürgern, weil sie zu kostspielige Apparate, zu kunstgeübte Hände und zu viel Zeit zur Ausführung erfordern.

Das Bedürfniss nach möglichst einfachen Methoden zur Untersuchung der Industriegase wird aber, wie erwähnt, immer lebhafter und dringender empfunden. Man hat nachgerade ermessen gelernt, wie wichtig es ist, sich stetig Klarheit über die Entstehung, Vertheilung und Zusammensetzung der bei den verschiedenen Fabrikationsprocessen erzeugten Gase zu verschaffen, die, wenn auch unsichtbarer, ja oft kaum mit den Sinnen wahrnehmbarer Stoff, doch immerhin Stoff sind, dessen Nichtberücksichtigung wirthschaftlich eben so verwerflich ist, wie die wissentliche Einbusse an fassbarer Substanz.

Von besonderer Wichtigkeit dürften aber ferner die Rückschlüsse sein, die man aus der Untersuchung irgend eines Gasgemenges auf den Process, dem dasselbe entstammt, zu ziehen vermag. So sei z. B. bezüglich der Verbrennung bemerkt, dass die Zahl der Ofenconstructionen Legion ist, dass man Rostlage, Rostweite, Verhältniss von Rostfläche zu Essenquerschnitt u. A. m. hundertfältig abgeändert hat, dass man sich aber bei allen diesen Variationen fast ausschliesslich von der Erfahrung leiten liess, sich der rohen Empirie in die Arme warf. Und doch dürfte es zu den Aufgaben der technischen Chemie, zu den Obliegenheiten des Chemikers und Metallurgen gehören, auf Grund volumetrischer

Gasuntersuchungen genau angeben zu können, welche Ofenconstruction in diesem und welche in jenem Falle die richtige sei, wie man den Essenzug zu bemessen, in welcher Weise die Verbrennung zu verlaufen habe, auf welches Maass der Sauerstoffgehalt der in den Schornstein entweichenden Gase beschränkt sein müsse und bis zu welchem Grade der Ballast des wärmeentführenden Stickstoffs, mithin der Luftüberschuss, vertreten sein dürfe. Die Wichtigkeit derartiger Bestimmungen hat in neuerer Zeit der Process der Schwefelsäurefabrikation dargethan, welcher nur dann einen normalen, regelrechten Verlauf nimmt, wenn der Gehalt der aus den Bleikammern austretenden Gase an Sauerstoff ein gewisses Maass nicht unter- und nicht überschreitet.

Es ist sicher anzunehmen, dass es ähnliche Bedingungen zu erfüllen gilt, wenn es sich darum handelt, durch Verbrennung von Kohle den grösstmöglichen Wärmeeffect zu erreichen. Wie bei der Knallgasflamme der höchste Hitzgrad nur durch eine richtige Stellung der Gashähne, durch die entsprechende Vertheilung von Wasserstoff und Sauerstoff, hervorgebracht werden kann, so kommt bei der Verbrennung von Kohle auf Rosten, oder bei der Heizung mit Generatorgasen Alles auf die richtig bemessene Luftzufuhr an. Wird man in diesen Fällen auch jederzeit mit einem gewissen Sauerstoffüberschuss arbeiten müssen, so liegt doch auf der Hand, dass dieses Plus auf das niedrigste Maass zu beschränken ist, wenn man nicht Einbusse an Wärme erleiden will; es ist zu bedenken, dass der Sauerstoff der Luft mit dem Vierfachen seines Volumens an Stickstoff verdünnt ist und dass in Folge dessen der Wärmeverlust, welchen ein bestimmtes Quantum überschüssig nach der Esse abziehender Sauerstoff verursacht, durch diesen Stickstoff sich verfünffacht. Es scheint somit geboten, genau auszumitteln, wie die Verbrennungsgase beschaffen sein müssen, wenn die Verbrennung den höchstmöglichen Wärmeeffect geben soll; durch chemische Untersuchung nachzuweisen, ob eine Feuerung, z. B. eine Flammenofen-, eine Dampfkesselanlage und dergleichen, zweckentsprechend, rationell construirt sei und sich auf solche Weise jederzeit eine klare, auf Zahlen basirte Vorstellung vom Vorlaufen

und Ausbringen, der Zufuhr und Abfuhr an Brennstoff bei irgend einem Verbrennungsprocess zu verschaffen. Eine solchen Anforderungen genügende Untersuchungsmethode würde in unserem Zeitalter, welches den grössten Theil seiner Arbeitsleistung der Verbrennungswärme verdankt, nicht allein wissenschaftliche, sie würde auch nationalökonomische Bedeutung haben.

Es sei ferner auf jene anderen Gasgemenge hingewiesen, welche die chemische und hüttenmännische Industrie im bunten Wechsel erzeugt. Es sei erinnert an die Gichtgase der Hohöfen und anderer Schmelzapparate von Schachtform, bei welchen zunächst die Feststellung des zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure herrschenden Verhältnisses bei verschiedener Ofenconstruction, verschiedenem Schmelzgange, geringerer oder höherer Windpressung, kaltem und erhitztem Gebläsewind vielseitiges Interesse gewähren würde. Aber auch über die chemischen Vorgänge beim eigentlichen Schmelzprocess vermöchte die Gasanalyse sicherlich manch' wichtigen Aufschluss zu geben. Wie dürftig ist im Grunde genommen unsre Kenntniss der Reactionen, welche sich in den verschiedenen Ofenzonen vollziehen, wie wenig wissen wir von der Einwirkung mancher gasförmigen Stoffe, die nebenher in grösserer oder geringerer Menge auftreten und welche unserer jetzigen Meinung nach ganz unwesentlich sind, möglicherweise aber doch keine so untergeordnete Rolle spielen, wie wir annehmen, oder doch einer höheren Bedeutung entgegengeführt werden könnten!

Es ist unzweifelhaft, dass schon der geringe Feuchtigkeitsgehalt des Gebläsewindes Theil hat an gewissen Reactionen, die sich innerhalb des Schachtofens vollziehen, und es wäre wichtig, zu ergründen, ob man durch geflissentliche grössere Wasserdampfzufuhr, oder durch Inhalation von Wasserstaub durch die Düsen nicht ganz vortheilhafte Abänderungen im Chemismus des Schmelzganges herbeizuführen vermöchte. Thatsache ist, dass Wasserdampf in höherer Temperatur äusserst kräftig auf die Verbindungen vieler Metalle mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, wahrscheinlich sogar auf diejenigen mit Kohlenstoff und Silicium, einwirkt. Erhitzt man gepulvertes Schwefeleisen in einem Strome von Wasser-

dampf zum Glühen, so entwickelt sich massenhaft Schwefelwasserstoffgas, Arseneisen, Arsenkobalt, Arsennickel geben unter gleichen Verhältnissen Arsenwasserstoff, Antimonmetalle Antimonwasserstoff, Phosphormetalle Phosphorwasserstoff. Warum sollte es nicht möglich sein, dass man auf diesem Wege jene gefürchteten, die Qualität des Eisens so schwer schädigenden Verbindungen zerstören könnte? Sollte ein derartiges Reinigungverfahren mit der Reduction des Erzes, dem Hohofenprocesse, nicht wohl zu verbinden sein, so liesse es sich doch vielleicht der Operation des Bessemern's anschliessen. Man könnte sich dann den Bessemerprocess in zwei Hauptphasen zerfallend denken, in eine erste, welche die Verbrennung des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs und Siliciums durch den Sauerstoff der Luft umfasst, so wie sie jetzt vorgenommen wird, und in eine zweite, bei welcher, an erstere unmittelbar anschliessend, hochgespannter, wenn nöthig überhitzter, Wasserdampf durch die weissglühende Metallsäule gepresst wird, welcher auf das vorhandene Schwefel-, Phosphor- und Arseneisen einwirkt und die darin enthaltenen schädigenden Elemente in Gestalt von Wasserstoffverbindungen verflüchtigt.

Aber auch abgesehen von solchen Verbesserung anstrebenden Versuchen, auf die hinzuweisen, das vorstehende Beispiel einstweilen genügen möge, bleibt der Gasanalyse schon unter den augenblicklich bestehenden Verhältnissen ein weites und fruchtbares Feld der Thätigkeit. Um gleich wieder an den Bessemerprocess anzuknüpfen, sei bemerkt, dass das Wesen der verschiedenen Perioden, welche man jetzt beim Bessemern unterscheidet, ungleich leichter aufgeklärt werden würde, wenn man sich nicht nur auf die Untersuchung des Eisens in den einzelnen Stadien beschränken, sondern diese Untersuchung auch auf die in reicher Menge gasförmig entweichenden Producte ausdehnen wollte. Wie nützlich könnte sich ferner die Gasanalyse erweisen bei allen Processen, welche auf der Zerlegung des Kochsalzes fussen, mag es sich nun dabei um die Ausnutzung des Chlor's, oder diejenige des Natriums handeln! Man denke an die Rolle des Kochsalzes (wie auch des Chlormagnesiums und Chlorcalciums) als Zuschlagsmittel bei der

chlorirenden Röstung, an seine jetzt viel versuchte Ueberführung in Sulfat durch Behandlung mit schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf, an die directe Umwandlung derselben in kieselsaures Natrium bei seiner Verwendung in der Glasfabrikation u. A. m. Alle diese Processe streben eine Zerlegung des Chlornatriums an, derart, dass man dessen Chlorgehalt entweder, wie bei der chlorirenden Röstung, an ein Metall zu binden und dieses dadurch extrahirbar zu machen sucht, oder aber, dass man denselben in Gestalt von Chlorwasserstoffgas zur Austreibung bringt unter gleichzeitiger Ueberführung des Natriums in ein Sauerstoffsalz. Es liegt auf der Hand, dass diese Zersetzungen sich durch Einhaltung gewisser Verhältnisse, oder durch Zuführung geeigneter chemischer Agention, wie z. B. Sauerstoff, schwefliger Säure, Wasserdampf, beschleunigen und vervollkommnen lassen müssen; eine richtige und rasche Beurtheilung ihres Verlaufs aber kann durch Untersuchung der entstehenden gasförmigen Producte am leichtesten erreicht werden, wenigstens in vielen Fällen.

Wie nothwendig die Untersuchung aller derjenigen Gasgemenge ist, welche beim Processe der Schwefelsäurebildung entstehen, wird von Tag zu Tag mehr anerkannt, wiewohl noch immer nicht in hinreichendem Maasse. Denn es wird dieser schöne, runde Process erst dann zur höchsten Vollkommenheit, zu der ihm gebührenden Eleganz gebracht werden, wenn sich bei einer Schwefelsäurefabrik vor und hinter dem Gloverthurm, sowie am Ende des Bleikammersystems und endlich am Austrittsrohre des Gay-Lussac-Apparates bleibende Untersuchungsstationen befinden, mit deren Hülfe der Gang des Processes täglich mindestens einmal, bei Unregelmässigkeiten aber öfter controlirt wird.

Sobald man überhaupt dahin gekommen sein wird, die Untersuchungsmanuale der Fabriketablissements auch mit Rubriken für die Ergebnisse regelmässig durchzuführender Gasanalysen zu versehen, sobald man sich dereinst daran gewöhnt hat, die gasförmigen Producte, welche ja täglich zu Millionen von Kilogrammen erzeugt werden, mit ihrem Gewicht in Rechnung zu setzen, sie mit einem Worte als ponderablen Stoff zu betrachten, wird auch als segens-

reiche Folge eine noch mehr vervollkommnete Betriebsführung, eine ökonomischere Ausnutzung der Substanz nicht ausbleiben. So ist die Ueberführung des bei vielen Processen abfallenden Stickstoffs, oder seiner niederen Oxydationsstufen in Cyan- und Ammoniumverbindungen ein Problem, dessen Lösung bis jetzt nur schüchtern versucht wurde und welches doch der entschiedensten Verfolgung werth erscheint; die Anwendung des Stickoxyds als Sauerstoffträger, deren man sich bei der Schwefelsäurefabrikation so erfolgreich bedient, dürfte durchaus nicht allein in diesem einzigen, sondern in noch vielen andren Fällen möglich werden; die Bildung wasserstoff- und kohlenoxydreicher Generatorgase unter Zuhülfenahme von Wasserdampf, bei gleichzeitiger Anwendung des Regenerativsystems könnte möglicherweise ein Hülfsmittel zur Erzeugung hoher Temperaturen abgeben, wie denn auch ganz besonders auf die Neigung der Gase hingewiesen werden muss, sich unter dem Einfluss von Contactsubstanzen chemisch umzusetzen, eine Neigung, welche ganz ausserordentlich erhöht wird, sobald dieselben im richtigen stöchiometrischen Mischungsverhältniss stehen. In allen diesen Fällen müssten die durch die Gasanalyse erlangten Zahlenergebnisse zu unschätzbaren Rathgebern werden.

Allerdings würde die betonte Untersuchung der verschiedenen Gasgemenge nur dann vollkommenen Nutzen gewähren, wenn man sie quantitativ durchzuführen vermöchte, wenn es gelänge, eine einfache und für die Anforderungen der Technik hinlänglich genaue Methode der Gasvolumetrie auszuarbeiten. Die ersten Schritte hierzu sind bereits gethan; um aber auf dem gegebenen Fundamente erfolgreich weiter bauen zu können, ergiebt sich als erste Nothwendigkeit eine sachgemässe Classificirung der Gase, eine Eintheilung derselben in Gruppen und die Beschaffung eines Verfahrens zur qualitativen Analyse aller jener Gasgemische, die in der Industrie aufzutreten vermögen. Denn nur wenn man weiss, welche Gase in dem Untersuchungsobjecte zugegen sind, ist man im Stande, den systematischen Gang festzustellen, welcher für die nachfolgende quantitative Analyse desselben der zweckmässigste ist.

Allerdings wird die qualitative Untersuchung sich nicht immer auf alle Bestandtheile des Gasgemenges zu erstrecken brauchen. So werden wir in einem Schürgase jederzeit das Vorhandensein von Kohlensäure, in einem Hohofengase dasjenige von Kohlenoxyd, in einem Generatorgase die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff voraussetzen können; aber neben den mit Bestimmtheit vorhandenen Bestandtheilen können auch gasförmige Beimengungen auftreten, die, selbst wenn ihre Menge untergeordnet sein sollte, doch insofern Bedeutung haben, als sie irgend eine Phase des Processes, dem sie entstammen, kennzeichnen, oder Rückschlüsse auf den ganzen Verlauf desselben gestatten, oder endlich der Gewinnung werth erscheinen.

So beobachtet man in den Bleikammern die Entstehung von Stickoxydul, welche in directer Beziehung zum Salpetersäureaufwand steht, bei der Verschmelzung quarziger Beschickungen unter Zuschlag von Flussspath wird zweifellos Fluorsilicium gebildet und bei den Processen der trocknen Destillation, z. B. bei der Leuchtgasbereitung und der Verkokung, können Nebenproducte auftreten, deren Nachweis nothwendig ist, sei's behufs ihrer Beseitigung, oder zum Zweck ihrer Gewinnung. So ist die Befreiung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bekanntermaassen unerlässlich und an die Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der Koksöfen wird man vielleicht erst dann ernstlich denken, wenn man sich daran gewöhnt hat, dasselbe darin aufzusuchen. Vielleicht ist überhaupt die Gasanalyse dazu berufen, der unsrem Zeitalter hohnsprechenden Verschwendung ein Ziel zu setzen, welche man, trotz wiederholter sachgemässer Vorschläge, noch immer an vielen Orten mit den gasförmigen Producten der Verkokung treibt.

Unsere jetzige Methode der qualitativen Analyse ist nun durchaus nicht ausreichend, wenn es sich darum handelt, die Beschaffenheit von Gasgemischen, wie namentlich die Industrie sie liefert, rasch und hinlänglich genau festzustellen. Andererseits ist es aber auch nicht leicht, einen Gang vorzuzeichnen, der dieser Anforderung in jeder Weise entspricht, und wenn im Nachfolgenden

der Versuch, diess zu thun, gemacht wird, so soll es eben nur ein Versuch sein, der nachsichtiger Beurtheilung bedarf. Es handelt sich zunächst um einen Anfang, um die Aufstellung eines Gerüstes, welches, so roh und unvollkommen es auch sein mag, doch im Laufe der Zeit durch das Zusammengreifen aller Betheiligten ausgebaut zu werden vermag. Sollte es auf solche Weise gelingen, die unbedingt erforderliche Grundlage zu geben, so wird sich auch das ursprünglich angestrebte Ziel, die Auffindung einer zweckmässigen Methode zur quantitativen Untersuchung der Industriegase, erreichen lassen.

Erster Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

I. Die Wegnahme der Gasproben.

In den seltensten Fällen wird sich die qualitative Untersuchung eines Gases gleich am Orte seiner Entstehung ausführen lassen und wenn dies möglich, so wird sie sich nur auf einzelne Bestandtheile erstrecken können. In der Regel ist es nöthig, ein hinlängliches Volumen des zu prüfenden Gases in's Laboratorium zu transportiren, um es dort in Ruhe und unter geordneten Verhältnissen zu untersuchen.

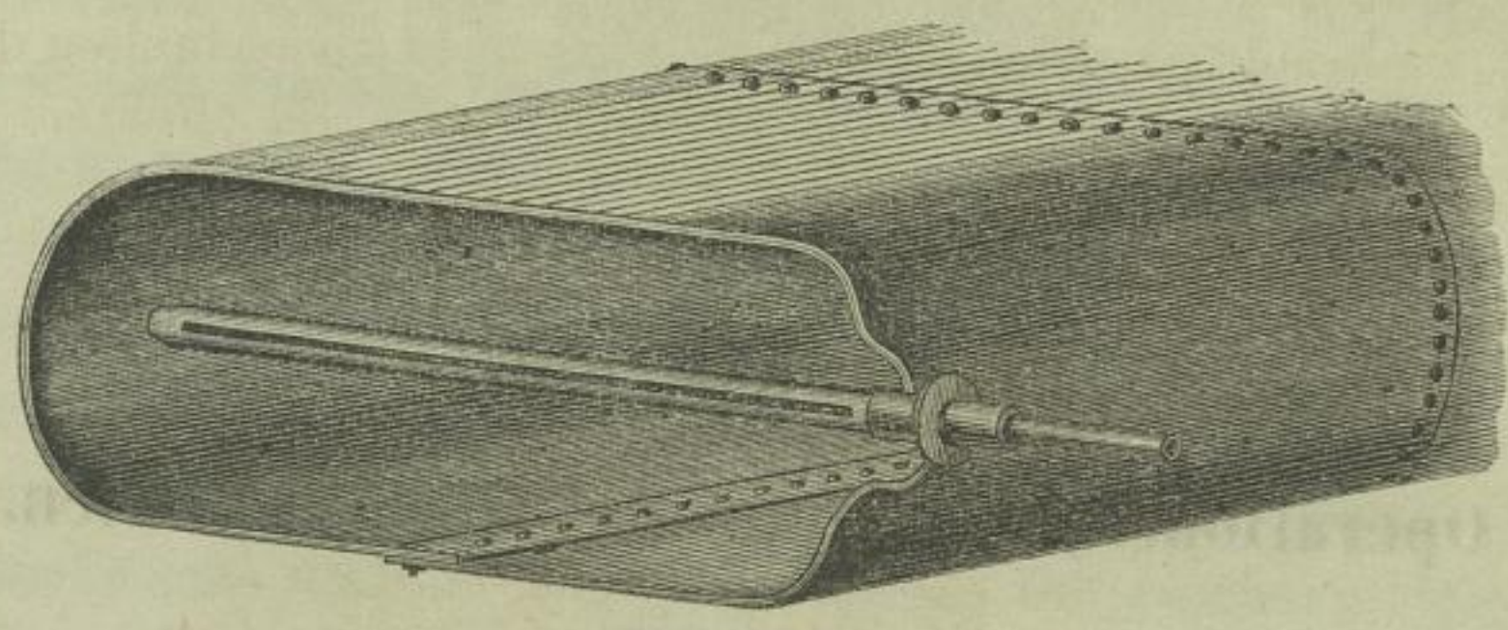
a) Das Absaugen der Gasproben.

Die Wegnahme der Gasproben erfolgt in allen Fällen durch Absaugen des Gases mit Hülfe eines Aspirators. Zu dem Ende führt man durch eine geeignete Oeffnung ein Rohr in den Raum ein, welcher das zu prüfende Gas enthält, z. B. in den Ofen, den Canal, den Schornstein, das Abzugsrohr eines Condensationsthurms u. dgl. Dieses Rohr ist an beiden Seiten offen und das nach Aussen gekehrte Ende wird durch einen Kautschukschlauch mit der Auffangvorrichtung und dem Aspirator in Verbindung gebracht.

Es ist auch von Scheurer-Kestner [1]) und M. L. Gruner [2]) vorgeschlagen worden, eine dem Durchmesser des betreffenden Raumes, z. B. eines Rauchcanals, entsprechende Rohrlänge anzuwenden, das Rohr selbst aber am Ende zu schliessen und dafür mit einem Längsschlitz zu versehen, wodurch man der Gasmasse eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen vermöchte. Aber Ad. F. Weinhold [3]) macht wohl mit Recht darauf aufmerksam,

[1]) Dingl. pol. Journ. 1870. 198. 26.
[2]) Analyt. Studien über den Hohofen 22.
[3]) Dingl. pol. Journ 1876. 219. 19.

Fig. 1.



dass die Anwendung eines solchen Schlitzrohrs (Fig. 1) in den meisten Fällen nicht nöthig ist. Denn die geringen Verschiedenheiten der Temperatur in verschiedenen Theilen eines Rauchcanalquerschnittes lassen vermuthen, dass die entweichenden Gase ziemlich gut gemengt sind. Wären die Gase an verschiedenen Punkten des Canalquerschnittes von sehr verschiedener Zusammensetzung, so würde auch das mit dem Schlitzrohre aufgefangene Gemenge keinen vollkommenen Durchschnitt darstellen, weil von dem in der Nähe der Canalwände langsamer strömenden Gase ebensoviel aufgefangen wird, als von dem in der Mitte des Canals rasch strömenden. Ueberdiess erfordert das Auffangen mit dem Schlitzrohre, wenn es seinem Zweck, von verschiedenen Punkten des Canalquerschnittes gleiche Gasmengen zu entnehmen, entsprechen soll; die Anwendung eines sehr grossen Aspirators, damit man andauernd einen starken Gasstrom aufsaugen kann; nur bei starkem Strome und weitem Rohre mit engem Schlitze ist es möglich, den Unterdruck in den verschiedenen Stellen des Auffangrohres nahezu gleich zu erhalten.

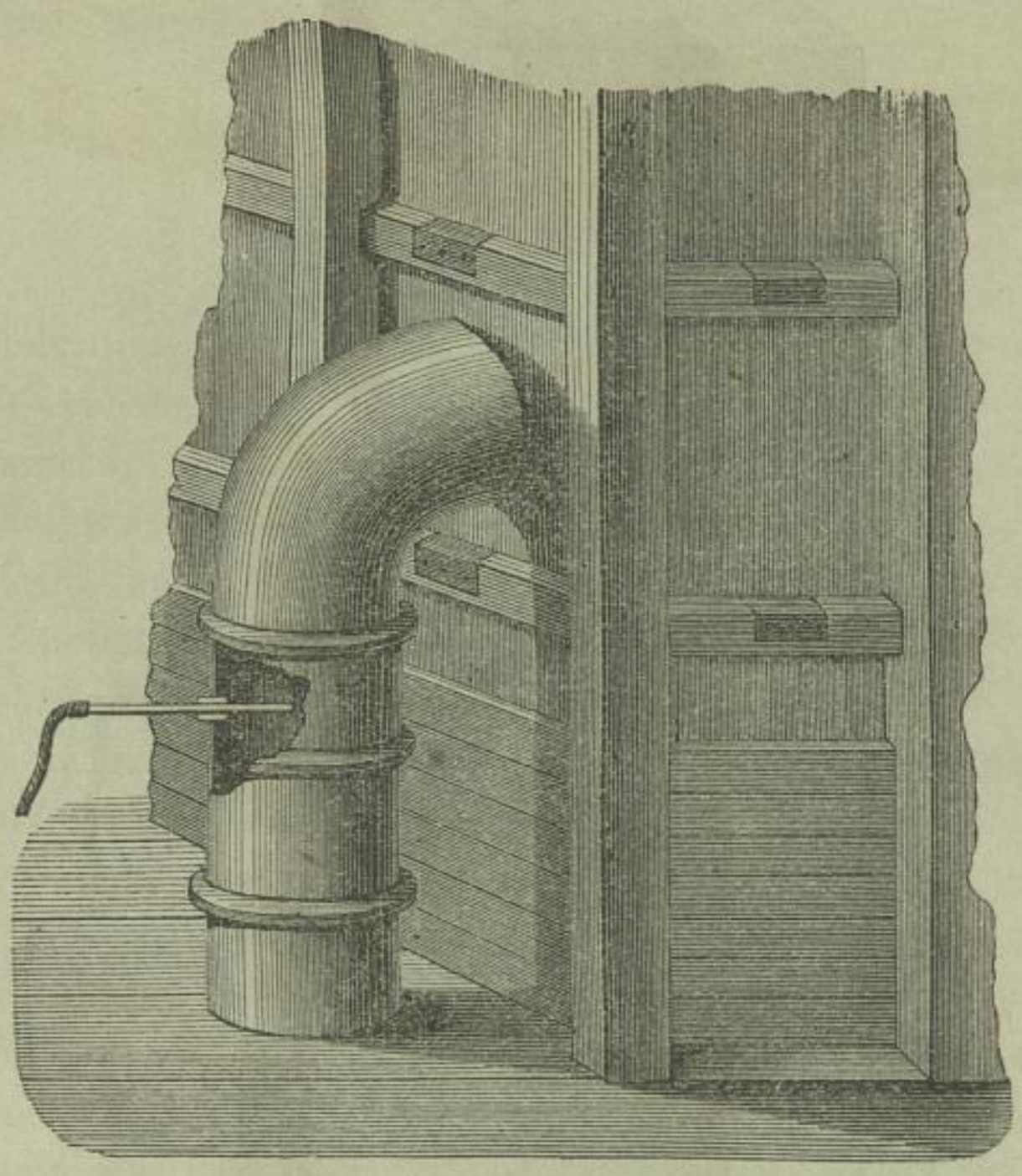
Es muss noch hinzugefügt werden, dass in dem feinen Spalt eines geschlitzten Rohres sich sehr leicht mitgeführter Russ oder Flugstaub festsetzt und eine partielle oder gänzliche Verstopfung desselben herbeiführt, wodurch sein Vortheil illusorisch wird.

Genügt demgemäss in den meisten Fällen die Anwendung eines einfachen, beiderseitig offenen Rohrs, so wird doch das Material, aus welchem man dasselbe fertigt, sowie die Art seiner Einsetzung je nach Umständen verschieden sein müssen. Es kommt dabei Alles auf die chemische Beschaffenheit und die Temperatur des abzusaugenden Gases an.

Wenn es irgend möglich ist, wird man sich gläserner Saugrohre bedienen, schon deshalb, weil sich solche leicht herrichten, einsetzen und reinigen lassen und weil sie ferner keinen Angriff

erleiden, sowie umgekehrt die Beschaffenheit des Gasgemisches nicht verändern. Ihre Anwendung wird einzig durch die Temperatur beschränkt, welche dunkle Glühhitze nicht überschreiten darf, wobei schon vorausgesetzt werden muss, dass die Röhren aus strengflüssigem Kaliglase gefertigt wurden.

Fig. 2.

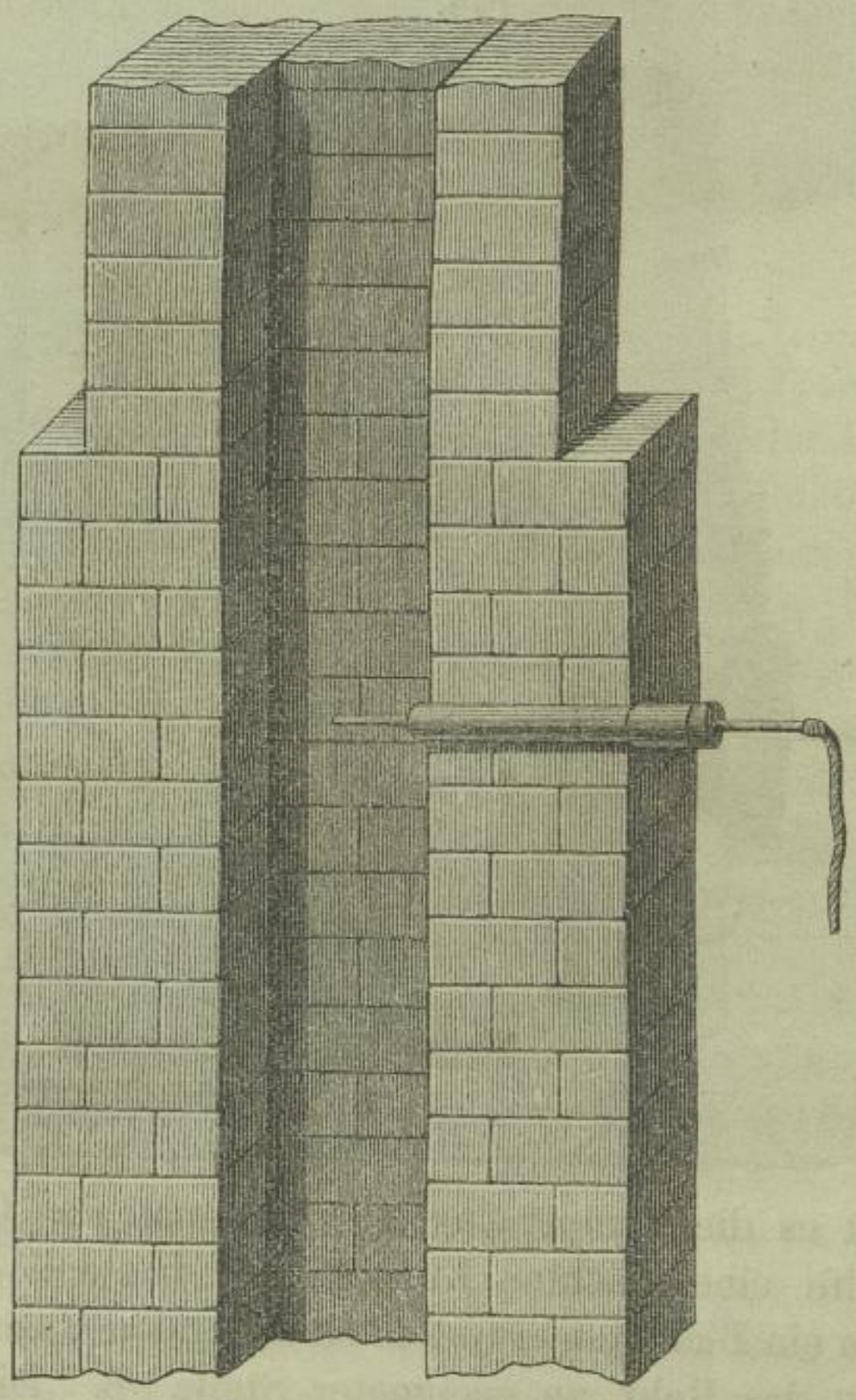


Gestattet es die Temperatur, so setzt man das Glasrohr einfach mit Hülfe eines dichten Korkes ein. Handelt es sich z. B. darum, die in ein Bleikammersystem eintretenden Gase abzusaugen, so bohrt man das Rohr an geeigneter Stelle an. Die Stärke des Bleiblechs ist völlig hinreichend, den Kork sammt dem Glasrohr zu tragen. (Fig. 2.) Nur in solchen Fällen, wo die Wegnahme von Gasproben eine häufig wiederkehrende ist, oder wo das gläserne Saugrohr behufs seiner Reinigung oft herausgenommen werden muss, löthet man zu besserer Haltbarkeit eine Verstärkung oder einen kropfartigen Ansatz auf die angebohrte Stelle des Bleiblechs auf.

Das einfache Einbohren eines Loches genügt auch in den meisten Fällen, wenn man in dem Mauerwerke eines Schornsteins oder Gascanals eine Oeffnung zur Aufnahme des mit Kork versehenen Glasrohr's schaffen will. Besser aber und namentlich bei häufig zu wiederholender Wegnahme von Gasproben empfehlens-

werth ist es, wenn man in die aufgebohrte Oeffnung eine gekröpftes Porzellanrohr einschiebt, dieses mit Thonlutum dicht verkittet und dann erst das Glasrohr anfügt, indem man dessen Kork dicht in den Kropf eindreht. (Fig. 3.)

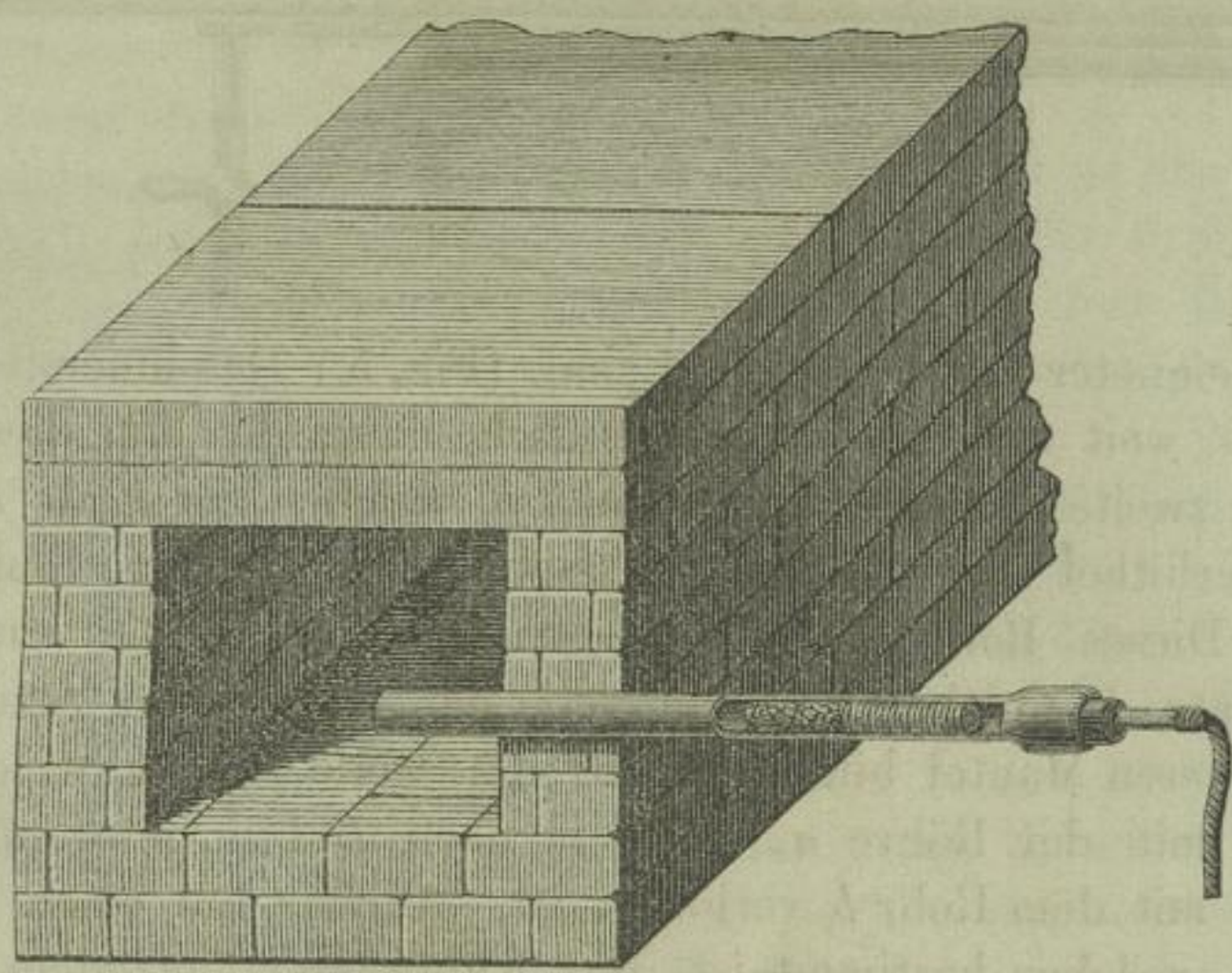
Fig. 3.



Beabsichtigt man ferner, einem Raume eine Gasprobe zu entnehmen, welcher sich in so hoher Temperatur befindet, dass das Glasrohr zum Schmelzen kommen würde, so muss man sich auf die alleinige Anwendung eines Porzellanrohrs beschränken. Man wählt dieses ziemlich lang, so dass es ca. 20 cm. über die Aussenseite des Mauerwerks hinausragt, und füllt den hervorstehenden Rohrtheil mit einer 10 bis 15 cm. langen Schicht von Scheiben aus nicht zu engmaschigem Drahtgewebe, wodurch zumeist eine hinlängliche Abkühlung des beim Ansaugen durchpassirenden Gases erreicht wird. Hat man es mit sehr rauchigen, russenden Gasen zu thun, oder führen diese Flugstaub mit sich, so ist es

unerlässlich, das Gas zu filtriren und es geschieht diess einfach dadurch, dass man vor die abkühlende Drahtnetzschicht einen lockren Propfen aus Glaswolle einschiebt. (Fig. 4.) Die Glaswolle kann wiederholt benutzt werden, wenn man sie zeitweilig mit dünner Sodalösung wäscht, gehörig in Wasser ausspült und trocknet. Auch Haarschlacke oder weicher, langfasriger Asbest eignen sich zum Filtriren der Gase.

Fig. 4.

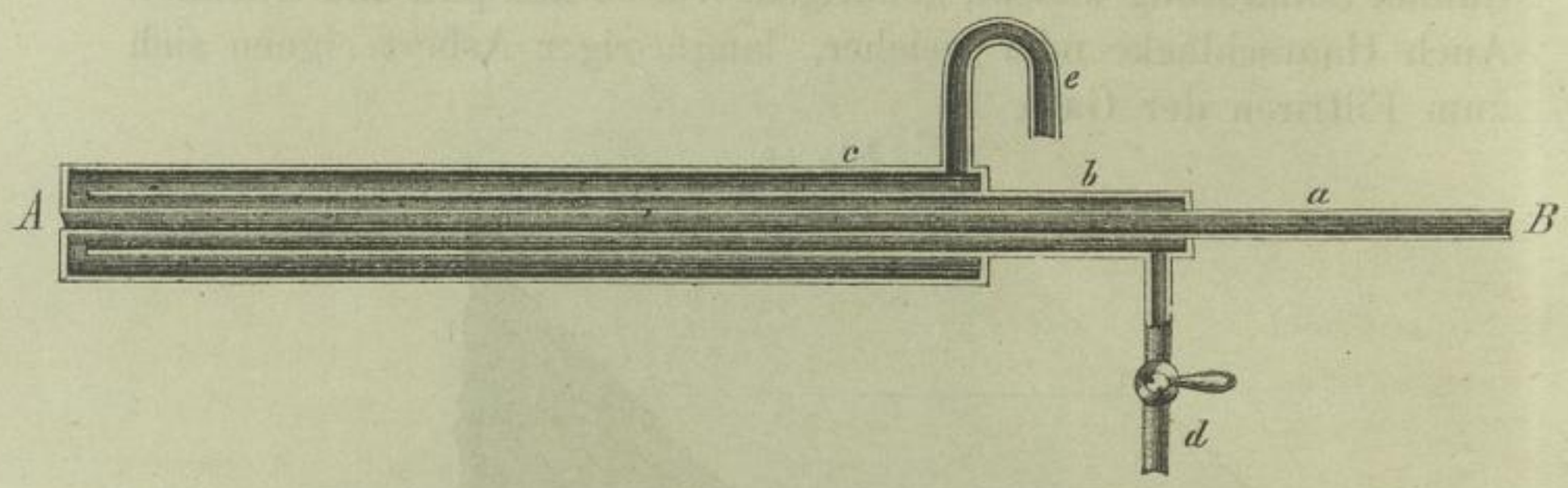


Führt dagegen ein Gas theerige oder überhaupt leicht zur Flüssigkeit verdichtbare Bestandtheile mit sich, so leitet man es vor dem Auffangen durch eine oder mehrere leere Vorlagen und zuletzt durch ein mit lockerer Baumwolle gefülltes Glasrohr.

Die Porzellanrohre haben die Unannehmlichkeit, dass sie, wenn man sie nicht sehr allmählig anwärmt, leicht springen. Unglasirte Thonrohre dagegen vertragen zwar raschen Temperaturwechsel, ohne zu Bruch zu gehen, aber sie sind nicht gasdicht und deshalb unbrauchbar. Vollkommen haltbar und dabei gasdicht sind metallne Saugrohre; trotzdem kann man sie nicht in allen Fällen ohne Weiteres in Anwendung bringen. Denn abgesehen von ihrem grossen Wärmeleitungsvermögen, welches sich bei Anbringung von Korken oft sehr unliebsam bemerkbar macht, sind metallne Rohre in hohen Temperaturgraden der Schmelzung und Verbrennung unterworfen, vermögen überhaupt bei eigner Zerstörung auf viele Gase chemisch einzuwirken und dadurch deren Zusammensetzung zu verändern. Diesen Uebelständen lässt sich jedoch begegnen, wenn man das Saugrohr mit geeigneter Kühlvorrichtung ver-

sieht, derart, dass sich die Abkühlung auf die ganze Rohrlänge erstreckt. Man verwendet ein System von drei verschieden weiten Röhren aus Messing- oder Kupferblech von 1 bis 2 mm. Stärke,

Fig. 5.



die in geeigneter Weise combinirt sind. (Fig. 5.) Das innerste Rohr *a* ist 5 mm. weit und bildet das eigentliche Saugrohr; um dieses legt sich ein zweites 12 mm. weites Rohr *b*, welches am Ende *B* dicht damit verlöthet ist, während das nach *A* hin gelegene Ende offen bleibt. Dieses Rohr hat einen seitlichen mit Hahn versehenen Rohransatz *d*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser zuzuführen. Den äusseren Mantel bildet das 20 mm. weite Rohr *c*, welches am Ende *A* mit der Röhre *a*, an dem nach *B* hin gelegenen Ende dagegen mit dem Rohr *b* verlöthet ist. Auch *c* hat einen Röhrenansatz *e*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser, nachdem es sich auf seinem Wege durch die Röhren *b* und *c* erwärmt hat, wieder abzuführen. Die Abkühlung wird ausserordentlich beschleunigt, wenn man die Röhre *a* mit grobmaschigem, messingenem Drahtgewebe oder einer Kupferspirale füllt, was jedoch in der Regel nicht nöthig ist.

Die Länge des Rohrs kann man verschieden wählen, in den meisten Fällen werden 0,6 bis 0,7 m. genügen. [1]) Will man mit dieser Röhrencombination ein Gasgemisch aus einem sehr heissen Ofenraum, z. B. einem Schachtofen, einer Bessemerbirne, absaugen, so bohrt man zunächst die Ofenwand an einer geeigneten Stelle an, so dass eine ca. 3 cm. weite Oeffnung entsteht. Darauf bringt man den Rohransatz *d* durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserleitung in Verbindung, öffnet sodann den Hahn und schiebt, sobald bei *e* Wasser auszufliessen beginnt, das Rohr durch die gemachte Oeffnung in den Ofenraum ein. Die Fuge verstreicht man mit einem Lutum von Chamotte und Thon. Es wird sodann die Röhre *a* mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt, worauf das

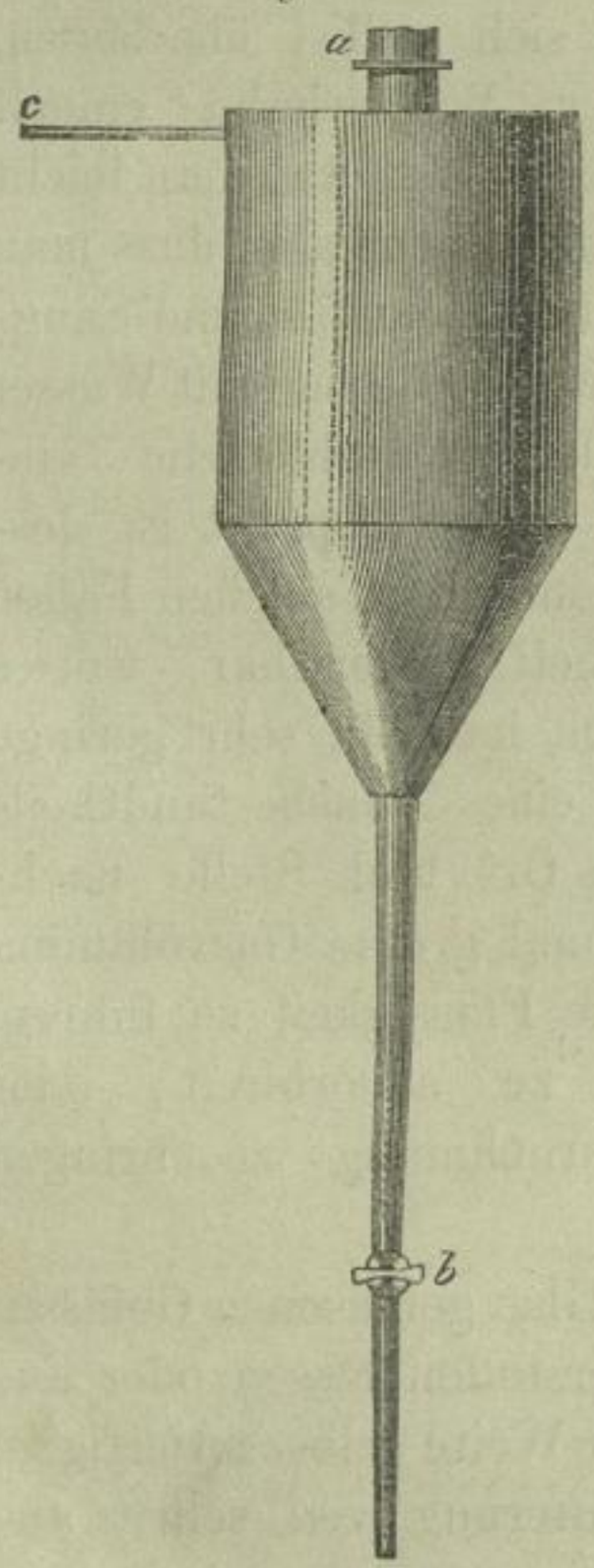
[1]) Derartige Röhren können bezogen werden aus der Metalldreherei von C. Baumann in Freiberg.

Absaugen des Gases erfolgt, welches letztere nun innerhalb der Röhre zur vollkommnen Abkühlung gelangt. Natürlich hat man für stetigen und reichlichen Wasserzufluss Sorge zu tragen, damit die von dem metallnen Rohre aufgenommene Wärme ununterbrochen abgeführt wird und dieses nicht schädigen kann. Mit Hülfe dieser Vorrichtung ist es leicht, den heissesten Zonen eines Ofens Gasproben zu entnehmen.

b) Die Aspiratoren.

Die beste und practischste Construction des zum Absaugen von Gasen erforderlichen Aspirators ist die von F. Reich [1]) angegebene, aus Fig. 6 ersichtliche. Das Gefäss *A* ist aus lackirtem Zinkblech gefertigt und wird durch den Tubulus *a* mit Wasser gefüllt, worauf man einen Kautschukpfropfen luftdicht aufsetzt. Oeffnet man den Hahn *b*, so fliesst das Wasser aus der 1,5 mm. weiten Rohröffnung aus und in gleichem Maasse wird die Luft durch *c* angesaugt. Solcher Aspiratoren bedarf man zwei und zwar wählt man den einen zu 1 l., den andern zu 5 l. Inhalt. Man hängt dieselben mit ihrer conischen Verjüngung entweder in ein besonderes Holzstativ, oder in einen kreisrunden Ausschnitt im Experimentirtisch.

Fig. 6.

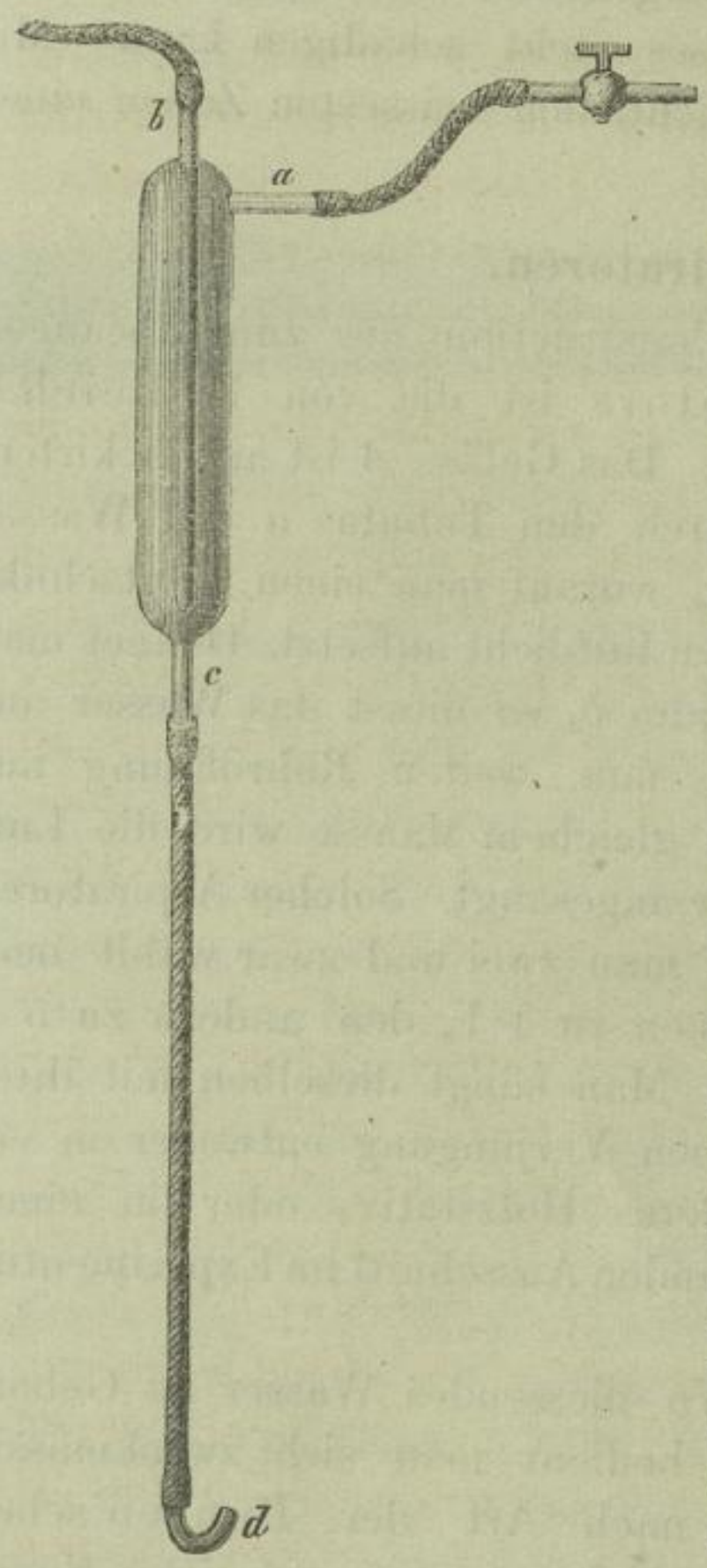


Wo fliessendes Wasser zu Gebote steht, bedient man sich zweckmässig einer nach Art der Bunsen'schen Wasserluftpumpe construirten Saugvorrichtung, Fig. 7. Das kleine, gläserne Gefäss wird an irgend einer Stelle befestigt, wo es mit der Wasserleitung in Verbindung gebracht werden kann. Man lässt das Wasser in schwachem Strome durch den Rohransatz *a* einfliessen, während man den Rohransatz *b* durch einen hinreichend langen Kautschukschlauch mit dem Sammelgefäss verbindet und dieses wieder mit dem Raum in Communication

[1]) Die bisherigen Versuche zu Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg (Freiberg 1858) 26.

setzt, welchem die Gasprobe entnommen werden soll. Ueber den untren Röhrenansatz *c* schiebt man ebenfalls ein Stück Kautschukschlauch von etwa 1 m. Länge und lässt dieses in ein kurzes, aufwärts gebogenes Glasrohr *d* ausmünden, welches den Wasserverschluss bildet. Sobald man jetzt den Wasserhahn etwas öffnet, fliesst das Wasser durch *a* ein und durch *d* aus; in seinem Falle saugt es durch *b* Gas an und der Absorptions-Apparat kommt in Wirksamkeit. Man kann eine solche Einrichtung stunden- und tagelang sich selbst überlassen, wenn der Wasserhahn einmal richtig gestellt ist, was man leicht dadurch bemessen kann, dass man zwischen Sammelgefäss und Saugvorrichtung eine kleine mit Wasser halbgefüllte Waschflasche einschaltet. Dieser Apparat ist deshalb namentlich in solchen Fällen mit Vortheil anwendbar, wo es sich darum handelt, sehr geringe Mengen eines Gasbestandtheils gleich an Ort und Stelle nachzuweisen und grosse Gasvolumina durch eine Flüssigkeit zu führen, die ihn zu absorbiren, oder durch Eintritt einer Reaction zur Wahrnehmung zu bringen vermag.

Fig. 7.



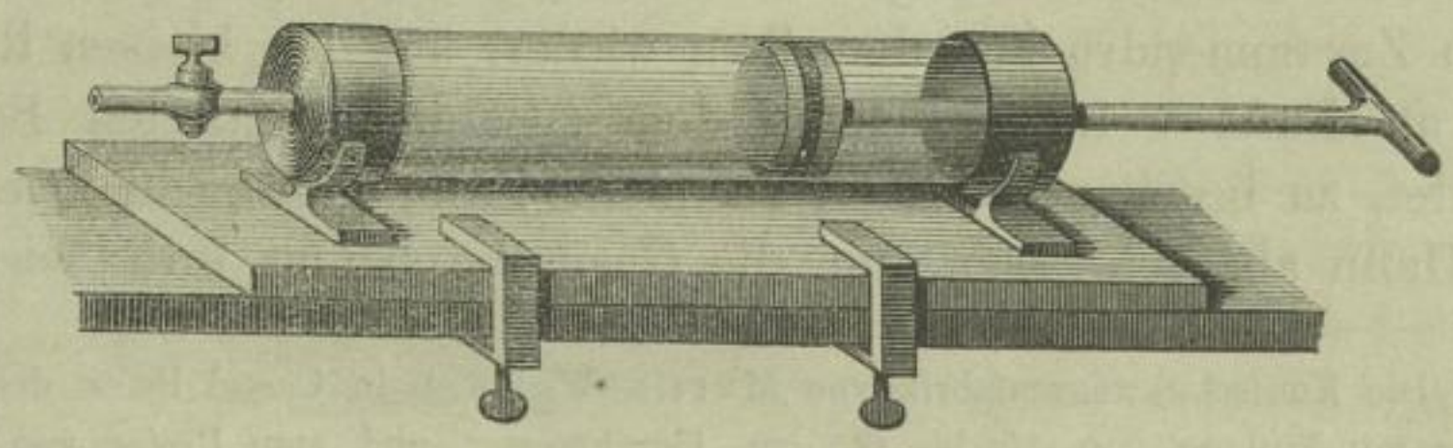
In Ermangelung eines derartigen aus Glas geblasenen Gefässes kann man dasselbe auch aus Zinkblech herstellen lassen oder aus einigen Stücken Glasrohr von verschiedener Weite selbst anfertigen, wie dies aus Figur 8 ohne weitere Erläuterung von selbst anschaulich wird.

Es sei ferner noch einer Einrichtung gedacht, welche versuchsweise in Anwendung gebracht wurde und die gleichzeitig als Saug-Transport- und Aufbewahrungsgefäss dienen sollte. Es war dies eine Saugpumpe aus Glas von ca. 3 l. Inhalt. Ein vollkommen

cylindrisches Glasgefäss war an beiden Enden mit in der Mitte durchbohrten Glasplatten verschlossen, die dicht aufgeschliffen waren und durch Kitt und übergreifende Messingkappen festgehalten wurden. In diesem Cylinder liess sich ein Kolben bewegen, der aus starken Spiegelglasplatten gebildet und in der Mitte mit einem Kautschukring versehen war. (Fig. 9.) Die Zugstange führte durch die Durchbohrung der den hinteren Verschluss des Cylinders bildenden Glasplatte; in die Durchbohrung der vorderen dagegen war ein gläserner Hahn dicht eingesetzt und durch diesen vermochte man durch einfaches Ausziehen des Kolbens das zu untersuchende Gas anzusaugen. Durch mehrmaliges Hin- und Herbewegen des Kolbens entfernte man die in der Rohrleitung stehende Luft, saugte dann den Cylinder mit Gas gänzlich voll, schloss den Hahn ab und konnte nun die Gasprobe in's Laboratorium transportiren. Um die Gasprobe behufs ihrer Untersuchung wieder zu entleeren, hätte man die Kolbenstange mit Zahnung und Triebrad versehen, die allmählige Rückwärtsbewegung aber mit Hülfe eines einfachen Mechanismus bewerkstelligen müssen; man sah jedoch von dieser Einrichtung, wie überhaupt vom Gebrauche des Apparates ab, weil letzterer zu zerbrechlich war und sich nach längerem Stehen das Festkleben der Kautschukliederung am Glase in der lästigsten Weise bemerkbar machte. Auch metallne Pumpen von gleicher Construction wollten sich nicht als zweckmässig erweisen, umsomehr als sie von manchen Gasen angegriffen worden wären und überdies ihr grosses Gewicht die Handhabung erschwerte.

Fig. 8.

Fig. 9.



Handelt es sich darum, ein Gas nicht nur abzusaugen, sondern es gleichzeitig in ein Aufbewahrungsgefäss, z. B. einen leeren

Kautschukballon zu drücken, so kann man sich der einfachen aber recht guten Ventilpumpen aus Kautschuk bedienen, wie sie die Firma Martin Wallach in Cassel zu billigen Preisen liefert.

c) Die Aufbewahrungs- und Absorptionsgefässe.

Die Ausführung einer sich auf alle Bestandtheile erstreckenden Untersuchung eines Gasgemenges macht es nöthig, ein hinlängliches Volumen des letzteren an Ort und Stelle wegzunehmen und dasselbe sodann ins Laboratorium zu transportiren. Je nach der Beschaffenheit und Mannichfaltigkeit der Gasbestandtheile muss die Art der Auffangung und Absperrung des Gases eine verschiedene sein, wie denn auch in dem einen Falle ein kleineres im anderen ein grösseres Gasquantum zur Ausführung der Analyse erforderlich ist.

Da man bei der Untersuchung von Industriegasen mit dem Material nicht zu geizen braucht, sondern dieses jederzeit in reichlicher Menge zu Gebote steht, so ist es unter allen Umständen empfehlenswerth, eine starke Gasprobe wegzunehmen. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass drei bis vier Liter Gas zur Ausführung einer qualitativen Untersuchung reichlich genügen, trotzdem wird man gut thun, der Gasprobe das Doppelte, ja dreifache Volumen zu geben, da es ja vorkommen kann, dass eine Untersuchung missglückt, oder dass es einen Gasbestandtheil nachzuweisen gilt, der in ganz untergeordneter Menge auftritt.

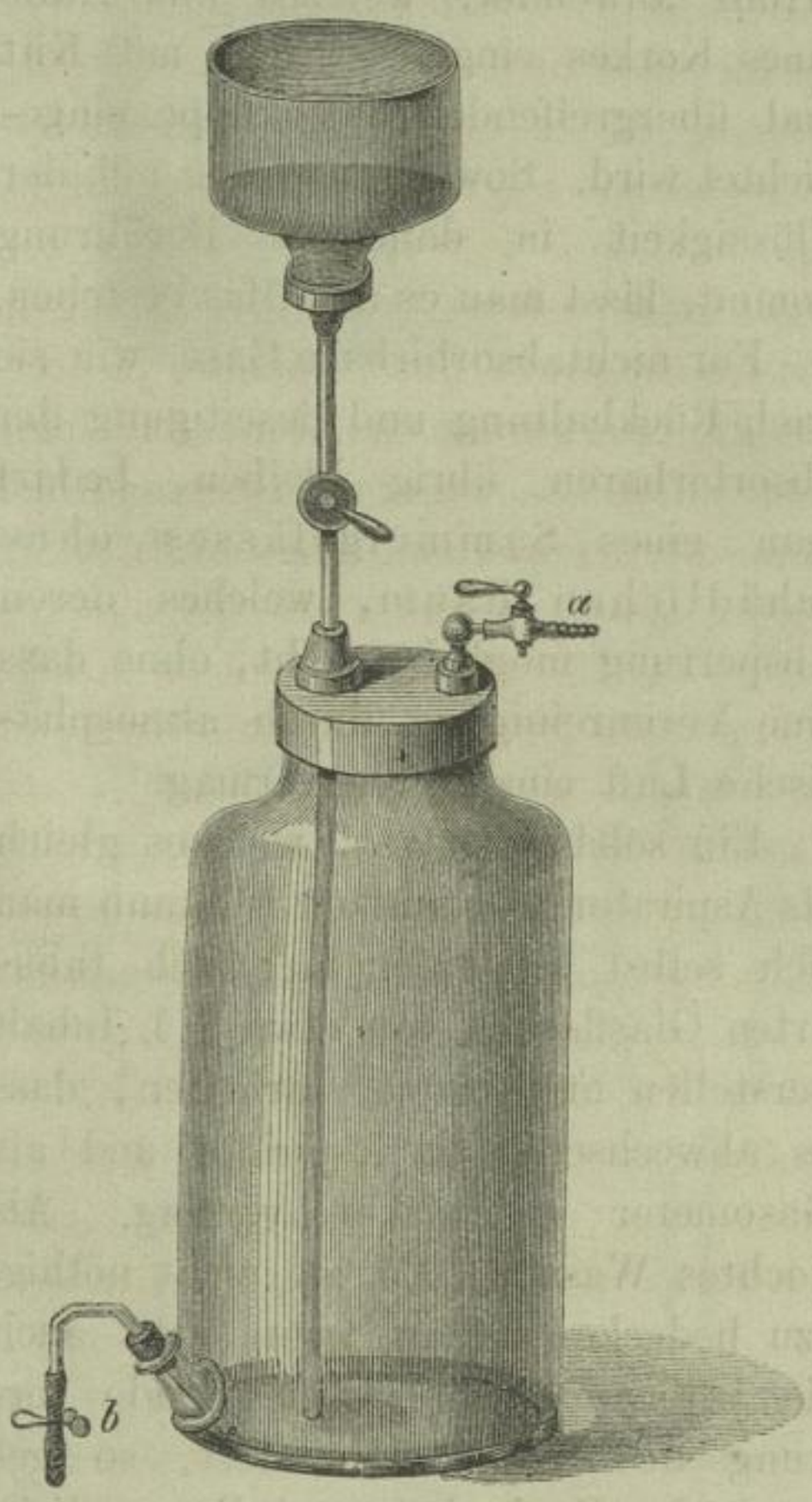
Hinsichtlich der Handhabung kann es kaum ein bequemeres Aufbewahrungs- und Transportgefäss für jene immerhin umfänglichen Gasproben geben, als einen Ballon aus Kautschuk mit dichtem Hahnverschluss. [1]) Mit Hülfe einer kleinen, ebenfalls aus Kautschuk gefertigten Saug- und Druckpumpe, die einestheils mit dem leeren Ballon, anderntheils mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Raum in Communication gesetzt wird, vermag man jenen zu füllen. Vor der eigentlichen Füllung bläst man wiederholt kleine Gasmengen in den Ballon ein und entfernt sie durch Zusammendrücken derselben wieder, um den kleinen Rückhalt an Luft, welcher sich in dem zusammengefalteten Ballon befindet, zu beseitigen. Nach beendeter Füllung braucht man nur den Hahn abzuschliessen, um die Gasprobe sammt ihrer leichten

[1]) Die Kautschukwaarenfabrik von Martin Wallach in Cassel liefert derartige Ballons mit Einlage von 15 bis 60 cm. Durchmesser und zum Preise von 7 M. 20 Pf. bis 54 M. Sie fertigt dieselben auch ohne Einlage zu 15 bis 50 cm. Durchmesser bei einem Preise von 7 bis 27 M.

Emballage bequem und ungefährdet in's Laboratorium transportiren zu können. Die Entleerung erfolgt einfach durch hinlängliche Belastung des Ballons bei entsprechend geöffnetem Hahn. Neben seiner leichten Transportirbarkeit bietet der Kautschukballon die Annehmlichkeit, dass er völlig dicht hält und man bei seiner Anwendung keiner Sperrflüssigkeit bedarf, was in manchen Fällen sehr wichtig ist. Einige Gase, insbesondere Chlor, wirken verändernd auf das Kautschuk ein, benehmen ihm die Elasticität und machen es spröde, brüchig und undicht. Bei ihrem Vorhandensein ist deshalb die Anwendung eines derartigen Ballons zu vermeiden.

Ein in den meisten Fällen brauchbares Aufsammlungsgefäss für Gase bildet ferner der gewöhnliche Glasgasometer, Fig. 10, mit Hähnen und Fassung aus Messing. Die Füllung desselben kann mit oder ohne Anwendung von Sperrwasser erfolgen. Im ersten Falle füllt man den Gasometer vollständig mit Wasser an, verbindet hierauf den Hahn *a* mit dem Raume, welchem man das Gas entnehmen will, selbstverständlich nachdem man die im Kautschukschlauche stehende Luft mit dem Munde oder einem kleinem Injector ausgesaugt hat, und lässt hierauf den Gasometer selbst als Aspirator wirken, indem man den Quetschhahn *b* öffnet. Das Wasser fliesst aus und das angesaugte Gas tritt an seine Stelle. Diese Art des Füllens ist aber nur dann zulässig, wenn man es mit Gasen zu thun hat, die nicht oder nur wenig in Wasser löslich sind; sobald leicht absorbirbare Gasbestandttheile vorhanden sind, wie z. B. Ammoniak oder Chlorwasserstoft, oder aber, wenn das Gas beim Zusammentreffen mit

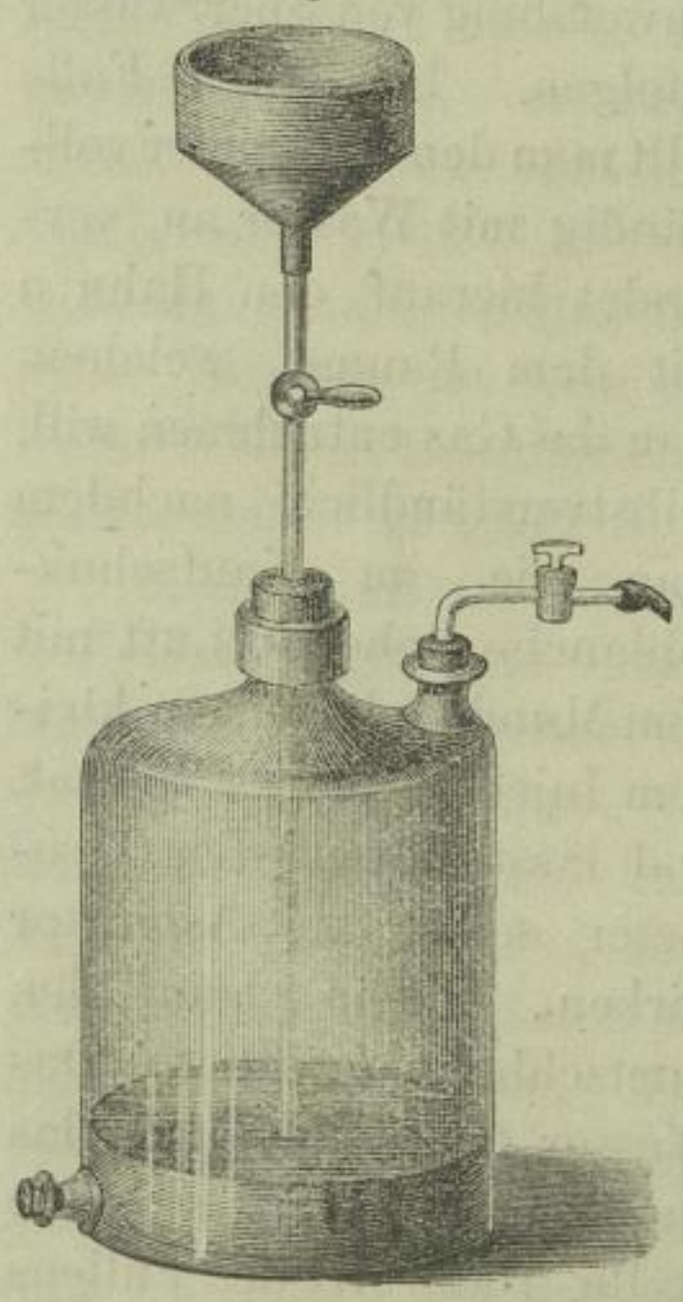
Fig. 10.



Wasser eine Zersetzung erleiden könnte, wie z. B. Fluorsilicium, muss man die Anwendung von Sperrwasser vermeiden. Man setzt in solchem Falle den leeren, trocknen Gasometer durch den Quetschhahn *b* mit der Wasserluftpumpe in Verbindung und saugt, nachdem man den Hahn *a* geöffnet, so lange von dem Gase hindurch, bis man sicher ist, dass dieses alle im Gasometer befindliche Luft verdrängt hat. Will man bei der späteren Untersuchung den Gasometer wieder entleeren, so beginnt man die Verdrängung mit Baumöl und setzt sie erst dann mit Wasser fort, wenn das Fallrohr des Gasometers mit seiner untren Mündung in die Oelschicht eintaucht.

Uebrigens kann man sich ein ganz geeignetes Sammelgefäss mit wenig Kosten selbst herstellen, wenn man hierzu eine mehrfach tubulirte Flasche (Fig. 11) benutzt und ein aus Zinkblech gefertigtes lackirtes Trichterrohr anwendet, welches mit Hülfe eines Korkes eingesetzt und mit Kitt und übergreifender Blechkappe eingedichtet wird. Soweit das Rohr mit der Flüssigkeit in dauernde Berührung kommt, lässt man es aus Glas bestehen.

Fig. 11.

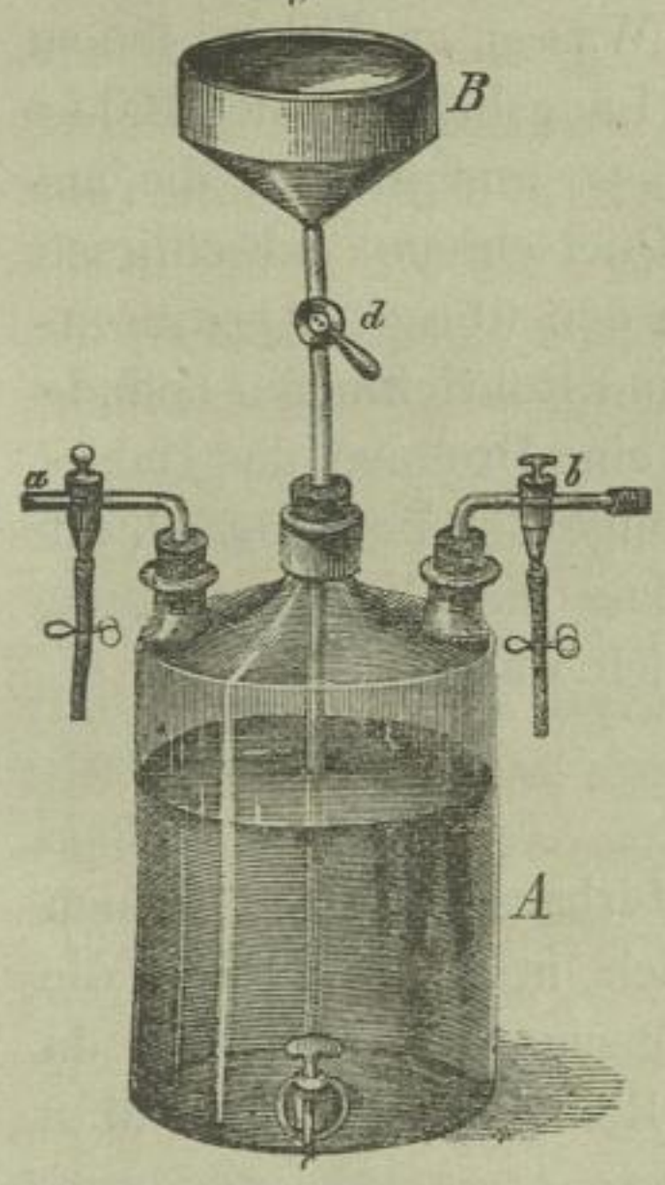


Für nichtabsorbirbare Gase, wie sie nach Rückhaltung und Beseitigung der absorbirbaren übrig bleiben, bedarf man eines Sammelgefässes ohne schädlichen Raum, welches deren Absperrung möglich macht, ohne dass eine Verunreinigung durch atmosphärische Luft einzutreten vermag.

Ein solches Gefäss, welches gleich als Aspirator zu benutzen ist, kann man sich selbst aus einer mehrfach tubulirten Glasflasche von etwa 2 l. Inhalt herstellen und es so einrichten, dass es abwechselnd als Aspirator und als Gasometer zu wirken vermag. Als Sperrflüssigkeit dient ausgekochtes Wasser. Es ist nicht nöthig, dieses mit einer Oelschicht zu bedecken, denn wenn man auch durch solche Bedeckung die jederzeit in gewissem Grade vorhandene absorbirende Wirkung des Wassers mindert, so gegeschieht diess doch auf Kosten der Sauberkeit und Bequemlichkeit, wie denn das Arbeiten mit fetten, schlüpfrigen Flüssigkeiten überhaupt nicht angenehm ist.

In den mittleren Tubulus der ca. 22 cm. hohen und 11 cm. weiten Flasche *A* (Fig. 12) ist mittelst geeigneter Verkittung oder Verschraubung das trichterförmige Gefäss *B* eingesetzt, welches aus Zinkblech oder auch aus Glas gefertigt wird und dessen etwa 40 cm. lange und 1 cm. weite, mit dem Hahn *d* versehene Fallröhre bis fast auf den Boden von *A* reicht.

Fig. 12.



Der am Boden angebrachte Tubulus *c* ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der einen Hahn aus Glas oder Hartgummi trägt, doch genügt auch Quetschhahnverschluss. Auch eine jede der beiden seitlich angebrachten Tubulaturen, *a* und *b*, ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der gleichzeitig dazu bestimmt ist, eine knieeförmig gebogene Glasröhre festzuhalten, an welche ein gläserner Hahn [1]) mit doppelter Bohrung und röhrenartig verlängertem Schlüssel angeschmolzen ist, über welch' letzteren ein Kautschukschlauch geschoben wird, den man durch einen Quetschhahn abzuschliessen vermag. Die Hauptstellungen dieses Hahns sind aus Fig. 13, 14 und 15 ersichtlich und es bedarf

Fig. 13.

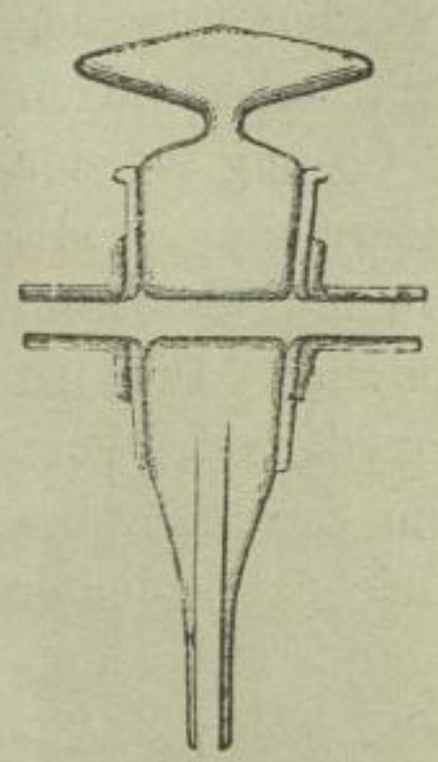


Fig. 14.

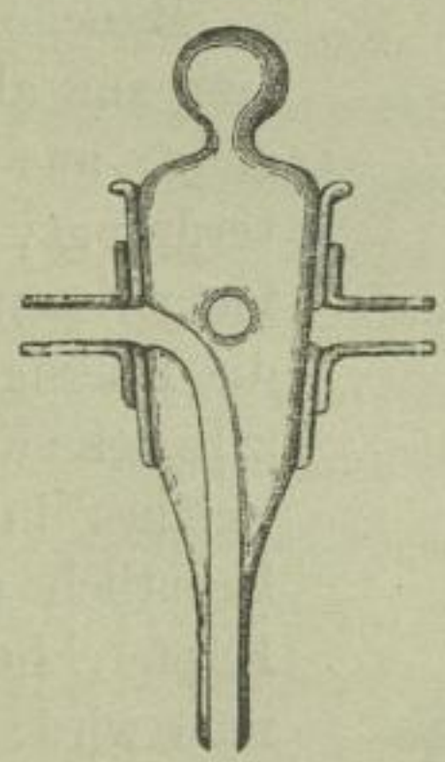
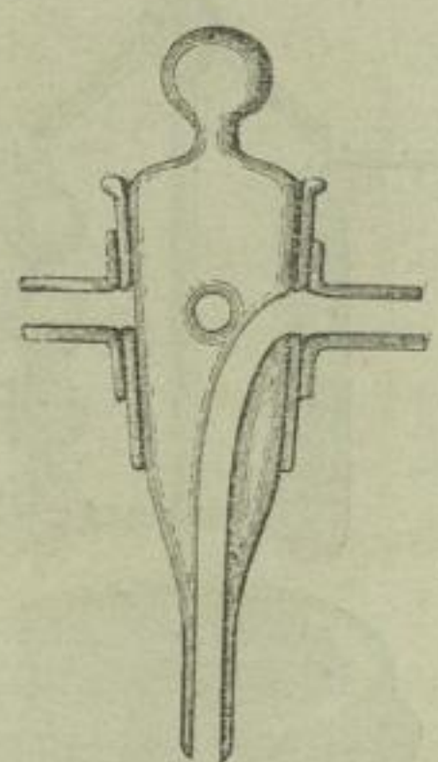


Fig. 15.



keiner besonderen Erläuterung, um sich klar zu machen, dass mit Hülfe dieses Dreiwegehahns alle denkbaren Communicationen

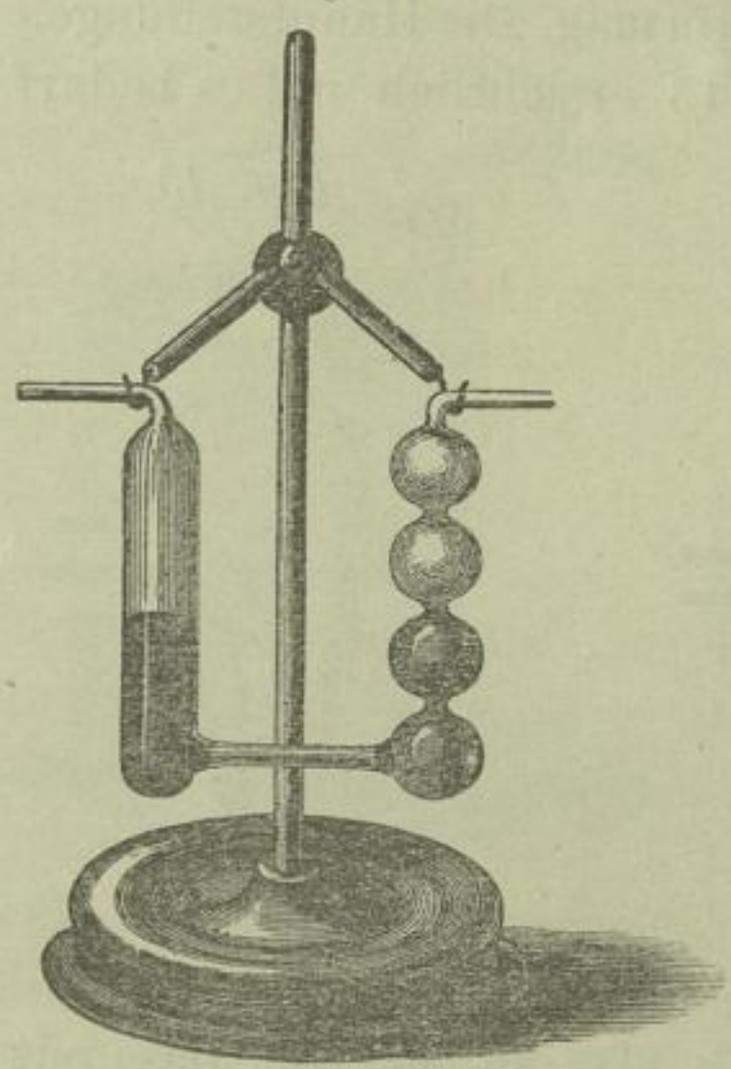
[1]) Derartige Röhren mit Dreiwegehahn aus Glas sind vom Mechaniker Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3, zu beziehen.

der hier in's Spiel kommenden tropfbaren und elastischen Flüssigkeiten, einschlieslich der atmosphärischen Luft, herbeigeführt werden können.

Es gelingt mittelst dieses Hahn's leicht, das Gefäss *A* vollständig, bis an die Hahnschlüssel, mit Wasser zu füllen, indem man den Ueberschuss desselben durch die Längsbohrung der Hähne in ein untergestelltes Gefäss ausfliessen lässt und hierauf die angesetzten Kautschukschläuche mittelst Quetschhahn abschliesst. Ebenso kann man durch denselben alle in den übrigen Apparatentheilen, z. B. in den Absorptionsgefässen und Rohrleitungen befindliche Luft entfernen, so dass schliesslich eine Drehung das Hahnschlüssels um 90° genügt, um das gasförmige Untersuchungsobject in die Sammelflasche einzufüllen, ohne dass eine Verunreinigung desselben mit atmosphärischer Luft möglich wäre.

Als Absorptionsgefässe für absorbirbare Gasarten dienen zumeist Kaliapparate und zwar hat sich in diesem Falle die Mitscherlich'sche Construction als die geeignetste erwiesen, da diese ein bequemes Füllen, Entleeren und Reinigen gestattet. Man hängt diese Apparate, und zwar jeden einzeln, an Hakenstativen auf (Fig. 16) und füllt sie nahezu, aber nicht ganz zur Hälfte mit Absorptionsflüssigkeit.

Fig. 16.

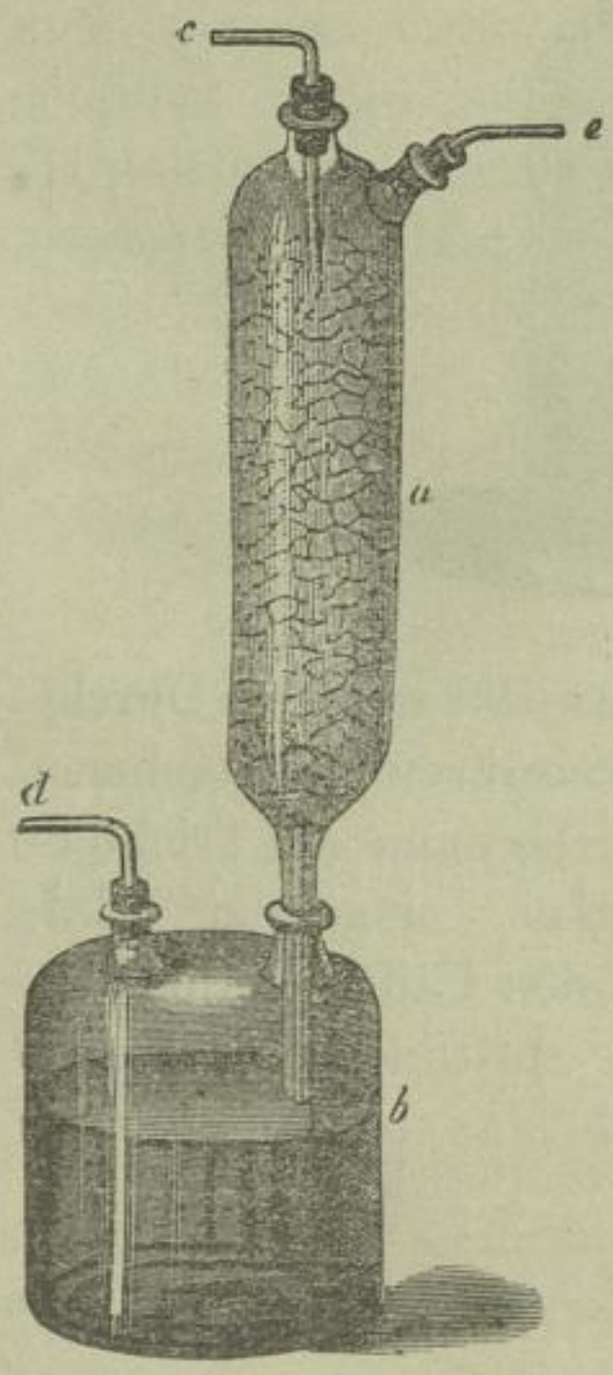


Manche Gase werden entweder langsam absorbirt, oder durch andre aus ihrer Lösung wieder verdrängt, gewissermaassen mit fortgerissen, wenn der Gasstrom die Flüssigkeit passirt. Dies ist z. B. beim Kohlenoxydgas der Fall, welches in reinem Zustande bekanntlich sehr leicht von einer Kupferchlorürlösung aufgenommen wird, während sich die Absorption schwieriger gestaltet, wenn gleichzeitig andre Gasarten vorhanden sind, die verdünnend wirken. Die Neigung des Kohlenoxyds, sich mit dem Kupferchlorür chemisch zu verbinden, ist eben eine sehr geringe und aus diesem Grunde wird es auch von

der Lösung des letzteren so lose zurückgehalten, dass beim nachherigen Einleiten irgend eines Gases in die Flüssigkeit ein Theil des aufgenommenen Kohlenoxyds wieder mit fortgerissen wird. Es gelingt deshalb auch nicht, einem Gasgemisch seinen Kohlenoxydgehalt vollständig zu entziehen, indem man es durch Kupferchlorürlösung leitet, auch dann nicht, oder doch schwierig, wenn man die Berührung des Gases mit der Flüssigkeit wiederholt herbeiführt. Selbst bei Anwendung von fünf oder sechs mit der erwähnten Absorptionsflüssigkeit gefüllten Kaliapparaten kann es vorkommen, dass eine geringe Menge Kohlenoxyd der Absorption entgeht und zwar tritt diess um so leichter ein, je geringer der Procentgehalt des Gasgemisches an Kohlenoxyd, je verdünnter also letzteres ist.

Man kann in solchem Falle aber vollkommene Absorption erreichen, wenn man das Gas nicht allein in die Flüssigkeit selbst einführt, sondern es ausserdem eine poröse Schicht passiren lässt, die man mit dem Absorptionsmittel getränkt hat. Als Material für die Herstellung derselben eignet sich am besten ein leichter, lockerer Bimsstein und dem Absorptionsgefäss selbst giebt man die aus Fig. 17 ersichtliche Gestalt. Der Cylinder *a* endet oben in zwei Tubulaturen, unten in ein Rohr, welches letztere luftdicht in den Hals einer kleinen Woulf'schen Flasche, *b*, eingeschliffen ist. Letztere ist bestimmt, die Absorptionsflüssigkeit aufzunehmen, während jener mit Bimssteinstücken gefüllt wird. Durch Einblasen von Luft in die Flasche durch *d* bringt man die Flüssigkeit zum Aufsteigen, wobei sich der Bimsstein mit derselben vollsaugt. Oeffnet man hierauf *d* wieder, so fliesst der Flüssigkeitsüberschuss nach *b* zurück und das Gefäss ist zur Absorption vorbereitet. Man lässt das Gasgemenge durch das Rohr *c* eintreten, welches in die Verjüngung von *a* hinein und bis unter den Flüssigkeitsspiegel reicht; indem das Gas in Blasen in der Kupferchlorürlösung aufsteigt, wird ihm der grösste Theil seines

Fig. 17.

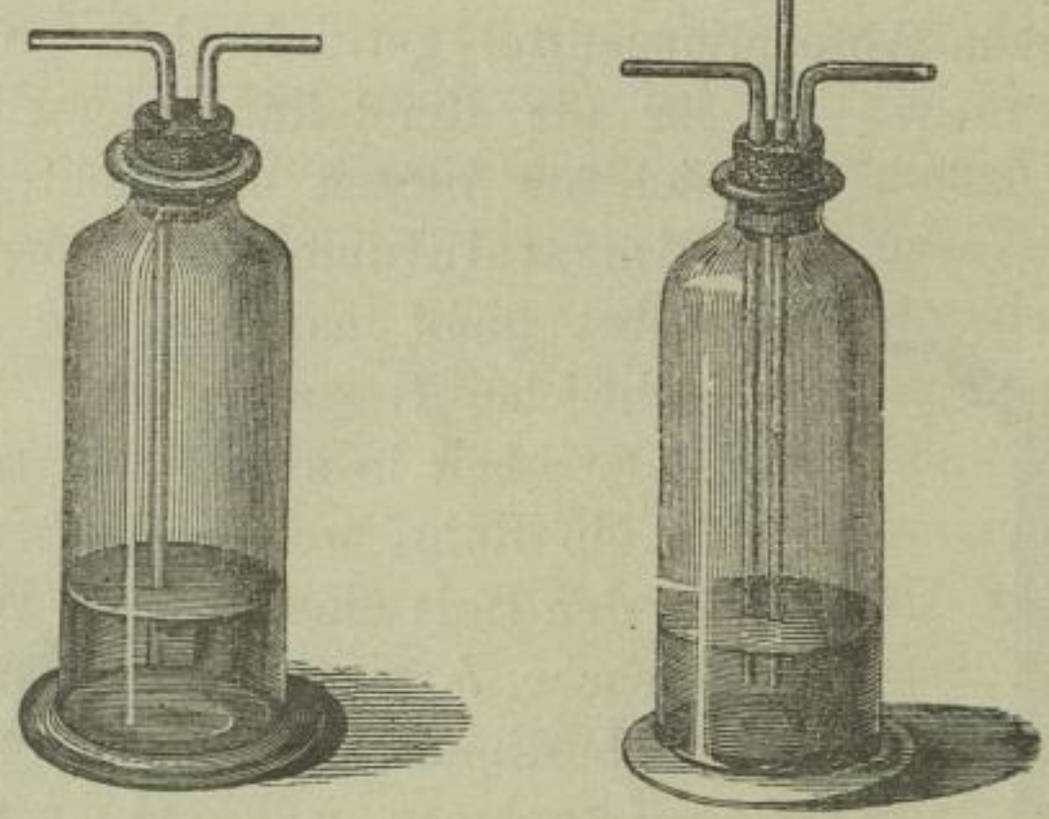


Kohlenoxydgehaltes entzogen, der Rest aber wird von der durchfeuchteten Bimssteinschicht zurückgehalten, welche es durchziehen muss, bevor es bei *e* zum Austritt gelangt, und welche eine sehr grosse Berührungsfläche darbietet.[1])

Ausserdem bedarf man mehrerer kleiner Waschflaschen, denen man am besten die Gestalt hoher Cylinder mit Hals giebt, wie solche jetzt allenthalben als Präparatengläser zu haben sind. Ein Fassungsraum von 50 bis 100 cc. genügt vollständig, grössere Gefässe sind sogar aus später zu erörternden Gründen unzweckmässig. Diese Waschflaschen sind mit weichen, gut schliessenden

Fig. 19.

Fig. 18.



Kautschukpfropfen versehen, durch welche entweder nur zwei Durchbohrungen führen, um die beiden Schenkelröhren aufzunehmen (Fig. 18), oder auch noch eine dritte, in welche dann ein Trichterrohr zum Eingiessen der Reactionsflüssigkeit eingesetzt wird. (Fig. 19.) Letztere Einrichtung ist in allen den Fällen nöthig, wo die Hervorrufung der Reaction nicht eher stattfinden darf, als bis alle im Gefässe enthaltene Luft durch das zugeleitete Gas verdrängt worden ist.

---

[1]) Derartige Absorptionsgefässe sind zu beziehen aus der Glasfabrik von F. F. Greiner in Stützerbach bei Ilmenau in Thüringen.

Manche Gase, insbesondere die brennbaren, lassen sich nicht auf dem Wege der directen Absorption nachweisen, geben aber leicht erkennbare Producte, wenn man sie der Verbrennung unterwirft. Die Verbrennung erfolgt nach Art der Elementaranalyse innerhalb eines 50 bis 60 cm. langen Rohrs aus strengflüssigem Glase, welches seiner ganzen Länge nach mit körnigem Kupferoxyd gefüllt ist. Dieses Verbrennungsrohr wird mit einer Mischung von Chamotte und Thon beschlagen, die man im fein gepulverten Zustande mit Wasser zum Brei angerührt hatte, zwei übereinandergreifende Rinnen aus dünnen Messingblech von unten und oben angedrückt, diese mit Messingdraht umwunden und hierauf ebenfalls mit Thonbrei überstrichen. So vorgerichtet und vorsichtig getrocknet, hält das Rohr eine grosse Anzahl von Gasverbrennungen aus. Man legt es in einen Verbrennungsofen von entsprechender Länge und zwar genügt ein solcher mit 12 bis 15 Brennern vollständig. Selbstverständlich darf die Erhitzung des Rohr's nicht eher vorgenommen werden, als bis alle Luft daraus verdrängt ist, weil sonst Verpuffung eintreten könnte. Um sich vor einem möglichen Rückschlagen zu sichern, kann man vor das Verbrennungsrohr ein mit Drahtnetzscheiben dicht gefülltes Schutzröhrchen einschalten. Dieses zuerst von Fresenius [1]) empfohlene Sicherheitsmittel erweist sich als ausgezeichnet und deshalb ist es zweckmässig, sich solche 8 bis 10 cm. lange und 1 cm. weite Röhrchen in mehreren Exemplaren vorräthig zu halten. Nach Beendigung einer jeden Verbrennung leitet man durch das noch glühende Verbrennungsrohr einen Strom von trocknem Sauerstoff, um das Kupferoxyd zu regeneriren.

Ferner bedarf man eines kleinen Metallspiegels, [2]) der beim Einhalten in gewisse Flammen Behauchung zeigt und dadurch die Anwesenheit wasserstoffhaltiger Verbindungen sofort anzeigt. Ein Glasspiegel ist wegen zu geringer Wärmeleitungsfähigkeit nicht geeignet, dagegen erfüllt eine kleine und mit Griff versehene polirte Neusilber- oder Stahlplatte den Zweck in vortrefflicher Weise.

Erfolgt dagegen die Verbrennung eines Gases mittelst Kupferoxyd, so lässt sich eine dabei auftretende Wasserbildung durch einfaches Vorlegen eines geraden Chlorcalciumrohrs in unge-

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 1873, XII, 73.

[2]) Zu beziehen aus der Metalldreherei von C. Baumann in Freiberg.

fülltem Zustande sichtbar machen, in welchem der geringste Wasserbeschlag deutlich wahrgenommen werden kann.

Im Uebrigen sind für die Ausführung qualitativer Gasuntersuchungen die meisten derjenigen Utensilien und Geräthschaften erforderlich, deren man sich zu jeder anderen Untersuchung bedient und es wird hinsichtlich derselben genügen, auf das in Fresenius, „Anleitung zur qualitativen Analyse“ 13. Aufl. p. 40 gegebene Verzeichniss hinzuweisen.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

Zur Trennung der verschiedenen Gase auf dem Wege der Absorption, zur Umwandlung andrer in absorbirbare Verbindungen, sowie endlich zur Erkennung dieser und damit zum Nachweis der einzelnen Gasbestandtheile selbst, bedarf man verschiedener Reagentien, hinsichtlich deren Herstellung das im nachfolgenden Abschnitt Mitgetheilte zum Anhalten dienen möge. Soweit sich nicht besondere Vorschriften nöthig machten, ist dabei auf Fresenius, „Anleitung zur qualitativen Analyse", 14. Auflage, hingewiesen worden, in welchem vortrefflichen Werke man auch Aufschluss über alle diejenigen Reagentien findet; deren Erwähnung für den vorliegenden Zweck nicht unbedingt nöthig erschien, deren man aber doch hier und da bedarf.

Auch die von Fresenius gegebene Eintheilung der Reagentien ist, wenn auch in etwas freier Weise, in Anwendung gekommen und zwar mögen unterschieden werden:

A. Reagentien auf nassem Wege.
- I. Einfache Lösungsmittel.
- II. Säuren und Halogene.
- III. Basen und Metalle.
- IV. Salze.
- V. Reagenspapiere.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Wasser.

Das Wasser, welches als Lösungs- und Verdünnungsmittel für die Reagentien und als Sperrflüssigkeit für die zur Unter-

suchung gelangenden Gase dient, muss sorgfältig destillirt und somit frei von allen nichtflüchtigen Stoffen sein. Es darf beim Verdampfen in einem Platingefässe keinen Rückstand hinterlassen und weder durch Schwefelammonium (Schwermetallsalze), noch durch oxalsaures Ammonium (Kalk), salpetersaures Silber (Chloride), Chlorbarium (Sulfate), oder Nessler's Reagens (Ammoniumverbindungen) verändert werden.

Es ist aber ferner nöthig, dass alles für den vorliegenden Zweck verwendete destillirte Wasser frei von Luft, Kohlensäure und andren Gasen sei. Man erreicht diess dadurch, dass man dasselbe in grossen Glaskolben drei bis vier Stunden lang im Sieden erhält, die Kolben sodann mit bereits ausgekochtem Wasser füllt und mit Kautschukpropfen verschliesst, worauf sie dem Erkalten überlassen werden. Zweckmässig ist auch das Erkaltenlassen und Aufbewahren des Wassers unter einer Oelschicht.

II. Säuren und Halogene.

1. Schwefelsäure.

Schwefelsäure hält man in drei Concentrationsgraden vorräthig.

a. Schwefelsäure von 1,831 Sp. G. = 66° B.
(S. Fresenius, Anleit. z. qual. Analyse 48.)
Dient vorzugsweise als Trocknungsmittel für Gase.

b. Schwefelsäure von 1,702 Sp. G. = 60° B.

Beim Verdünnen von 3 Vol. 66grädiger Schwefelsäure mit 1 Vol. Wasser erhält man eine Mischung, welche nach dem Erkalten annähernd die gewünschte Stärke zeigt. Man ermittelt ihr specifisches Gewicht durch das Aräometer und fügt, wenn der Concentrationsgrad nicht ganz getroffen sein sollte, noch wenig Wasser, beziehentlich conc. Schwefelsäure zu, bis das Aräometer nach erneutem Umrühren und Erkaltenlassen genau 60° B. angiebt.

Die 60grädige Schwefelsäure dient zur Absorption von Ammoniak, salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

c. Verdünnte Schwefelsäure.

Man fügt zu 5 Thln. Wasser allmählig und unter Umrühren 1 Thl. conc. Schwefelsäure und lässt erkalten.

Ist für Ansäuerungen, Gasentbindungen u. dgl. erforderlich.

2. Salpetersäure.

S. Fresenius, qual. Analyse, 50.

Wird gebraucht zu Ansäuerungen, zum Auflösen von Silber, Antimonsilber etc.

3. Chlorwasserstoffsäure.

S. Fresenius, qual. Analyse, 52.

Dient zu Ansäuerungen, zur Austreibung der Kohlensäure, zur Nachweisung von Ammoniak.

4. Molybdänsäure.

Man löst 30 g. molybdänsaures Ammonium in 200 cc. Wasser und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in 200 cc. Salpetersäure von 1,25 Sp. G. ein. Die sich anfänglich ausscheidende Molybdänsäure löst sich später wieder auf. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage an einem 25 bis 30° warmen Orte stehen und zieht dann den klaren Theil mittelst eines Hebers ab.

Diese Lösung dient zur Nachweisung von Phosphorsäure und damit zur Erkennung von Phosphorwasserstoff.

5. Schwefelwasserstoff.

Man bereitet sich ein völlig mit Gas gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches man in wohlverschlossenen Glasflaschen aufbewahrt (Fresenius, qual. Analyse, 60). Die Anwendung von Schwefelwasserstoffgas dürfte nur in Ausnahmefällen nothwendig werden.

Schwefelwasserstoff wird zur Ausfällung von Arsen und Antimon behufs Nachweisung von Arsen- und Antimonwasserstoff gebraucht.

6. Jodlösung.

1 G. Thl. Jod und 2 G. Thl. Jodkalium übergiesst man in einer Flasche mit wenig Wasser, lässt so lange stehen, bis sich das Jod vollkommen gelöst hat und fügt 1000 Thl. Wasser zu.

Eine Probe der Flüssigkeit, mit Stärkelösung versetzt, giebt tiefblaue Jodstärke und bildet dann ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für schweflige Säure, welche dieselbe sofort entfärbt.

7. Weinsäure.

Die Weinsäure kommt in reinem Zustande im Handel vor. Man hält sie in Krystallen oder besser als Pulver vorräthig und löst bei jedesmaligem Bedarf eine kleine Menge in warmem Wasser auf. Sie in gelöster Gestalt aufzubewahren, ist nicht empfehlenswerth, da die Lösung sich unter Schimmelbildung bald zersetzt.

Die Weinsäure dient zur Zerlegung des Antimonsilbers behufs Nachweisung von Antimonwasserstoff.

8. Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure kommt in Gestalt weisser glänzender Blättchen oder Nadeln in den Handel und wird am besten käuflich bezogen und in vor Licht geschützten Gefässen aufbewahrt. Auch durch Erhitzung trockner Galläpfel in einem Thontiegel, auf welchen ein eiserner Helm mit gläsernem Vorstoss und Vorlage aufgesetzt ist, erhält man ein an Pyrogallussäure reiches Destillat, welches man durch Abdampfen noch concentriren kann. Die so dargestellte rohe Pyrogallussäure lässt sich nöthigenfalls anstatt des reinen käuflichen Products anwenden.

Die Pyrogallussäure giebt mit Kalilauge eine Flüssigkeit, welche den Sauerstoff mit grosser Begierde und unter Braunfärbung absorbirt und dient deshalb zu dessen Beseitigung aus Gasgemischen.

III. Basen und Metalle.

1. Kaliumhydroxyd.

Kaliumhydroxyd wird sowohl im festen, wie im gelösten Zustande, als Kalilauge, gebraucht und ist von zweckentsprechender Beschaffenheit im Handel zu haben.

a. Festes Kaliumhydroxyd. Dasselbe findet ausschliesslich Anwendung zur Absorption mancher Gase, indem man diese, zumeist im Gemenge mit anderen Gasen, durch Röhren gehen lässt, welche mit Aetzkalistücken angefüllt sind. Für diesen Zweck ist die Anwendung eines besonders reinen Aetzkali's nicht erforderlich; man benutzt dazu die billigere meist in Stangenform in den Handel kommende Sorte und zerstösst die Stangen zu groben Splittern.

An Stelle des Aetzkali's kann man auch Aetznatron verwenden, doch empfiehlt sich ersteres mehr, weil es geneigt ist, Feuchtigkeit anzuziehen, wodurch seine Absorptionsfähigkeit beträchtlich erhöht wird.

b. Gelöstes Kaliumhydroxyd, Kalilauge. Das gelöste Kaliumhydroxyd hält man in verschiedener Reinheit und Concentration vorräthig.

α. Gewöhnliche concentrirte Kalilauge. Man löst käufliches, nicht völlig reines Aetzkali in Wasser, so dass das specifische

Gewicht der Flüssigkeit 1,25 bis 1,30 beträgt. Diese Lösung wird benutzt, wenn es sich um Sauerstoffabsorptionen mittelst Pyrogallussäure handelt, wobei geringe Verunreinigungen und namentlich ein kleiner Kohlensäuregehalt nicht schaden.

β. Reine concentrirte Kalilauge. Für die Darstellung dieser Lösung bedient man sich des mittelst Alkohol gereinigten Aetzkali's des Handels. Man spült die Stücken desselben mit wenig kaltem Wasser ab, um das stets anhaftende kohlensaure Salz in der Hauptsache zu entfernen, bringt es hierauf mit wenig Wasser in concentrirte Lösung, füllt diese in eine gutschliessende Flasche und setzt unter wiederholtem Umschütteln solange gesättigtes Barytwasser zu, als noch eine Trübung von kohlensaurem Barium entsteht. Ein kleiner Barytüberschuss lässt sich nicht wohl vermeiden, ist aber auch ohne Nachtheil. Auf diese Weise gelingt es, das Aetzkali vollkommen von Kohlensäure zu befreien; man lässt die Lösung abklären und zieht den klaren Theil mittelst eines Hebers in eine Glasflasche ab, die man mit einem Kautschukpropfen verschliesst, in dessen Durchbohrung man ein mit Natronkalk[1]) gefülltes Rohr eingesetzt hat. Der Natronkalk hält die Kohlensäure von der Aetzkalilauge fern und bleibt wenigstens ein Vierteljahr wirksam. Es empfiehlt sich, diese Lösung möglichst concentrirt (1,25 Sp. G.) herzustellen; beim Eingiessen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure darf sie nicht die mindeste Gasentwicklung zeigen.

Die reine concentrirte Kalilauge dient zur Absorption der Gase der II. Gruppe.

γ. Reine verdünnte Kalilauge. Für den gewöhnlichen Bedarf stellt man sich noch eine verdünnte Kalilauge dar, indem man durch Alkohol gereinigtes Aetzkali in so viel Wasser löst, dass die Lösung annähernd das specifische Gewicht 1,1 zeigt.

2. Ammoniak.

Das kaustische Ammoniak oder Aetzammoniak ist als Liquor Ammonii caustici in völliger Reinheit zu haben und kommt mit 0,96 Sp. G. = 10 p. C. H_3N in Anwendung.

---

[1]) Man löscht gebrannten Kalk mit Natronlauge von 1,15 Sp. G. = 10 p. C. Aetznatron derart, dass die Kalkmenge das doppelte Gewicht des trocken gedachten Natriumhydroxyds beträgt. Hierauf verdampft man in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen Tiegel einige Zeit zum schwachen Glühen, zerstösst ihn im noch warmen Zustande und schlägt das Product durch ein Blechsieb mit 3 mm. weiten Oeffnungen.

Das Ammoniak bildet mit mehreren gasförmigen Säuren Nebel und macht sie dadurch erkennbar; es dient ferner zu Neutralisationen, als Auflösungsmittel für Chlorsilber u. A. m.

3. Bariumhydroxyd.

S. Fresenius, qual. Analyse 65.

Bariumhydroxyd wird nur in Gestalt von Lösung, als Barytwasser, gebraucht und dient namentlich zur Nachweisung der Kohlensäure, der schwefligen Säure und des Kohlenoxysulfids.

4. Calciumhydroxyd.

Man erhitzt wallnussgrosse Stücken von Marmor in einem Thontiegel eine Stunde lang zum hellen Rothglühen, bringt sie nach dem Erkalten in eine Porzellanschaale und befeuchtet sie mit Hülfe der Spritzflasche allmählig mit heissem Wasser von dem man so viel zusetzt, dass zuletzt ein weisser, homogener Brei entsteht, welchen man zur dicken Kalkmilch verdünnt und als solche in einem dichtverschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Das Calciumhydroxyd wird einzig zur Austreibung des Ammoniaks gebraucht und kann ebensowohl durch Kalium- als Bariumhydroxyd ersetzt werden.

5. Schwefelammonium.

S. Fresenius, qual. Analyse 68.

Schwefelammonium wird selten gebraucht und dient fast nur zur Ueberführung des Cyanwasserstoffs in Sulfocyansäure behufs Nachweisung mittelst Eisenchlorid.

6. Quecksilber.

Quecksilber ist in chemisch reinem Zustande käuflich zu haben; man benutzt es zur Trennung des Chlors vom Chlorwasserstoff.

7. Zink.

Reines arsenfreies Zink, wie es im Handel zu haben ist, wird in einem Thontiegel eingeschmolzen und in dünnem Strahle in eine grosse Quantität kaltes Wasser gegossen, welches letztere man dabei stetig umrührt. Das so erhaltene granulirte Zink vertheilt man auf einem Drahtsieb, senkt dieses einige Minuten in kochendes Wasser, hebt es sodann wieder heraus und schwenkt das darin befindliche Zink einige Male um, wobei es rasch von selbst abtrocknet.

Das Zink dient zur Entwicklung von Wasserstoffgas, zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff, zur Reduction des Chlorsilbers. In vielen Fällen, namentlich wenn es sich um absolute Abwesenheit von Arsen handelt, lässt sich das Zink zweckmässig durch Aluminium ersetzen.

IV. Salze.

1. Chlorkalium.

Reines krystallisirtes chlorsaures Kalium bringt man in einem Porcellantiegel zum Schmelzen, setzt dieses so lange fort als sich noch Sauerstoffgas entwickelt und erhitzt zuletzt zum vollen Glühen. Das zurückbleibende Chorkalium wird entweder einfach gepulvert und in diesem Zustande aufbewahrt oder in Wasser gelöst und durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Man benutzt das Chorkalium zur Prüfung auf Kieselfluorwasserstoffsäure und damit zur Nachweisung des Fluorsiliciums.

2. Jodkalium.

Das Jodkalium wird jetzt in ausgezeichneter Reinheit in den Handel gebracht, dennoch darf man nie versäumen, es vor der Anwendung zu prüfen, da namentlich ein Gehalt an Jodsäure zu grossen Irrthümern führen kann. Man löst das zu untersuchende Jodkalium in Wasser, setzt etwas Stärkelösung zu und säuert hierauf mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure an. Die Lösung des reinen Jodkalium muss hierbei farblos bleiben; tritt sofort Blaufärbung ein, so war Jodsäure vorhanden. Eine nach längerem Stehen bemerkbare Bläuung der Flüssigkeit ist auf die allmählige Zersetzung des freigewordenen Jodwasscerstoffs zurückzuführen und kann unberücksichtigt bleiben. Das Jodkalium muss in gut schliessenden Glasbüchsen aufbewahrt werden, weil es sich sonst allmählig gelb färbt und dann die Jodreaction giebt. Es wird ausschliesslich in Lösung angewendet und zwar genügt eine solche von 1 bis 2 p. C. Salzgehalt. Mit Stärkelösung versetzt, darf sich dieselbe vor und nach der Ansäuerung nicht blau färben.

Die Jodkaliumstärkelösung ist ein äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, Untersalpetersäure und freies Chlor, indem diese dieselbe in Folge von Jodausscheidung augenblicklich tief bläuen.

3. Cyankalium.

S. Fresenius, qual. Analyse 77.

Ist im Handel hinlänglich rein zu haben und dient namentlich zur Reduction von Arsenverbindungen (Arsenspiegel).

4. Uebermangansaures Kalium.

Man löst 1 G. Th. käufliches übermangansaures Kalium in 100 G. Th. Wasser.

Die violettrothe Lösung wird durch salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Stickoxyd, schweflige Säure und andere Gase augenblicklich entfärbt und eignet sich deshalb sehr gut zur Erkennung dieser.

5. Nitroprussidnatrium.

Das Nitroprussidnatrium kommt in dunkelrothen Krystallen in den Handel. Beim jedesmaligen Gebrauch löst man einen kleinen Krystallsplitter in wenigen Tropfen Wasser; vorräthig kann man die Lösung nicht halten, da sie sich bald zersetzt.

Das Nitroprussidnatrium dient zur Nachweisung des Schwefelwasserstoffs, dessen alkalischer Lösung es eine intensive Violettfärbung ertheilt.

6. Chlorbarium.

S. Fresenius, qual. Analyse 80.

Das Chlorbarium wird gleich dem Chlorkalium zur Nachweisung der Kieselfluorwasserstoffsäure angewendet, mit der es einem krystallinischen weissen Niederschlag giebt.

7. Chlorcalcium.

Für die Zwecke der Gasanalyse bedient man sich durchweg des entwässerten Chorcalciums, wie es die chemischen Fabriken in zwei Sorten liefern, als Calcium chloratum fusum (geschmolzenes Chlorcalcium) und Calcium chloratum granulatum (durch Einkochen der Lösung über freiem Feuer erhalten und bis zur völligen Entwässerung, jedoch nicht bis zum Schmelzen, erhitzt). Letzteres verdient seiner Porosität halber den Vorzug.

Das Chlorcalcium muss sich klar in Wasser lösen und seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren. Es findet nicht eigentlich als Reagens Anwendung, sondern wird als Trocknungsmittel für Gase benutzt.

8. Magnesiumsolution.

1 Thl. kryst. schwefelsaures Magnesium und 2 Thl. Chlorammonium löst man in 8 Thl. Wasser auf und fügt 4 Thl. Ammoniak zu. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt man die Flüssigkeit und hebt sie zum Gebrauche auf.

Die Magnesiumsolution giebt mit der Lösung der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze einen weissen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat und wird bei der Nachweisung des Phosphorwasserstoffs gebraucht.

9. Manganchlorür.

Man mengt 5 Thl. übermangansaures Kalium mit 2 Thl. Salmiak und trägt das Gemenge allmählig in einen glühenden Porzellantiegel ein, worauf man noch einige Zeit erhitzt, bis keine Salmiakdämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt mit Wasser aus, welches Chlorkalium löst, wäscht das rückbleibende reine Manganoxyd völlig aus und löst es nach dem Trocknen in Chlorwasserstoffsäure. Durch Abdampfen im Wasserbade erhält man reines trocknes Manganchlorür, welches man in ungefähr seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst.

Dient zur Herstellung von Manganchlorürpapier (s. d.).

10. Ferrosulfat.

S. Fresenius, qual. Analyse 83.

Die Auflösung des Eisenvitriols wird vor dem jedesmaligen Gebrauche dargestellt, indem man 1 Thl. des krystallisirten Salzes mit 2 Thln. Wasser übergiesst. Sie dient zur Absorption und Nachweisung des Stickoxydgases, sowie zur Erkennung von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Cyanwasserstoff. 1 Vol. derselben absorbirt 12 Vol Stickoxydgas.

11. Eisenchlorid.

S. Fresenius, qual. Analyse 84.

Findet bei der Nachweisung des Cyanwasserstoffs Anwendung.

12. Essigsaures Blei.

Das essigsaure Blei kommt als „Bleizucker“ hinlänglich rein im Handel vor. Man löst 1 Thl. desselben in 10 Thln. Wasser.

Fügt man zur Lösung des Bleizuckers soviel Natron- oder Kalilauge, dass der anfänglich gebildete Niederschlag sich wieder löst, so erhält man die alkalische Bleilösung, die ein gutes Erkennungsmittel für Schwefelwasserstoff bildet. Als solches benutzt man auch das bequemer zu handhabende Bleipapier (s. d.).

13. Kupferchlorür.

Das geeignetste Material für die Darstellung des Kupferchlorürs, welches nur in Gestalt von Lösung Anwendung findet, ist die Kupferasche, wie sie in sehr reinem Zustande aus den Kupferwalzwerken bezogen werden kann. Es enthält dieselbe im Durchschnitt 75 p. C. Kupferoxydul und 25 p. C. Kupferoxyd.

Behufs ihrer Ueberführung in Kupferchlorür wird die Kupferasche zum feinen Pulver gemahlen und ein Theil derselben sodann zu Metall reducirt. Die Reduction nimmt man in folgender Weise vor: 100 Thl. gemahlene Kupferasche mengt man auf das Innigste mit 8 Thl. Stärkemehl und rüttelt dieses Gemenge in einen Tiegel ein, den man mit einem lose aufliegenden Deckel schliesst. Dieser Tiegel, wird hierauf in einen zweiten, grösseren Tiegel gesetzt und der Zwischenraum vollkommen mit grobem Holzkohlenpulver ausgefüllt. Auch diesen zweiten Tiegel verschliesst man mit einem Deckel und verstreicht die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit nassem Thon. So vorgerichtet setzt man das Ganze in einen Ofen ein und erhitzt es langsam bis zum dunklen Glühen, bei welcher Temperatur man es je nach der angewendeten Menge eine halbe bis eine ganze Stunde erhält, so, dass man vollkommenen Durchglühens sicher ist. Nach dem völligen Erkalten wird der Inhalt des inneren Tiegels entleert; er bildet ein zartes Pulver von metallischem Kupfer.

Um nun eine geeignete Kupferchlorürlösung, beispielsweise in der Quantität von 1 l., darzustellen, mischt man 86 g. Kupferasche mit 17 g. Kupferpulver und trägt das Gemenge langsam und unter Umschütteln in 1086 g. Chlorwasserstoffsäure von 16° B. = 1,124 Sp. G. ein, stellt sodann in die Flüssigkeit eine vom Boden bis zum Halse der Aufbewahrungsflasche reichende Spirale von Kupferdraht und verschliesst das Gefäss mit einem weichen Kautschukstopfen. Die anfänglich dunkle Lösung wird beim Stehen vollkommen farblos, färbt sich aber in Berührung mit Luft unter Bildung von etwas Kupferchlorid wieder dunkelbraun.

Es wird diese Lösung ausschliesslich zur Absorption des Kohlenoxyds benutzt und zwar vermag sie ihr 15faches Volumen von diesem Gase aufzunehmen.

14. Nessler's Reagens.

Nessler's Reagens bereitet man, indem man 2 g. Jodkalium in 5 cc. Wasser löst und unter Erwärmen solange Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 cc. Wasser, lässt eine Zeit lang stehen, filtrirt und versetzt je 20 cc. der Flüssigkeit mit 30 cc. conc. Kalilauge, worauf nöthigenfalls noch einmal filtrirt wird.

Diese Lösung verräth die geringsten in einer Flüssigkeit befindlichen Ammoniakmengen durch Ausscheidung eines röthlichbraunen Niederschlags, oder doch durch Eintritt einer gelben Färbung. Sie wird nur in Ausnahmefällen gebraucht.

15. Salpetersaures Silber.

Salpetersaures Silber, welches im chemisch reinen Zustande käuflich zu haben ist, hält man in zwei Lösungen von verschiedener Concentration vorräthig:

a. Als verdünnte Lösung, 2 bis 3 p. C. Silbernitrat enthaltend, welche zum Nachweis von Chlor, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff u. a. m. dient;

b. als concentrirte Lösung, zu erhalten durch Auflösen von 1 Thl. des festen Salzes in 10 Thl. Wasser. Letztere wird als Absorptionsflüssigkeit für die Gase der dritten Gruppe benutzt.

16. Natriumpalladiumchlorür.

S. Fresenius, qual. Analyse 88.

Dient zum Nachweise des Kohlenoxydgases.

V. Reagenspapiere.

1. Lackmuspapier, blaues und rothes.

S. Fresenius, qual. Analyse 89.

Wird benutzt, um Gasgemenge auf Reaction und Bleichvermögen zu prüfen.

2. Curcumapapier.

S. Fresenius, qual. Analyse 90.

Dient zur Nachweisung von Ammoniak.

3. Stärkelösung und Jodkaliumstärkepapier.

a. Um Stärkelösung herzustellen, reibt man 1 Thl. Weizenstärke mit wenig kaltem Wasser zum zarten homogenen Schlamm an und giesst diesen darauf unter stetem Umrühren in dünnem Strahle in 100 Thl. siedendes Wasser. Die Flüssigkeit, welche getrübt erscheint, überlässt man in hohen Cylindern der Abklärung, zieht den klaren Theil mit dem Heber auf Glasflaschen ab und versetzt die nun fertige Stärkelösung mit etwa 0,1 Thl. Salicylsäure, welche sie (nach Fr. Mohr) vor Fäulniss und Entmischung schützt.

Die Stärkelösung dient, da sie ein äusserst scharfes Reagens auf Jod ist, im Gemisch mit Jodkaliumlösung zur Nachweisung von Jodausscheidung bewirkenden Gasen, wie Chlor, salpetriger Säure, Untersalpetersäure. Stärkelösung, durch einen Tropfen Jodlösung gebläut, bildet ferner ein vortreffliches Erkennungsmittel für schweflige Säure, welche die Jodstärke sofort entfärbt.

b. Jodkaliumstärkepapier wird dadurch erhalten, dass man schwedisches Filtrirpapier mit Stärkelösung tränkt, es trocknet, hierauf durch Jodkaliumlösung von 1 bis 2 p. C. Salzgehalt zieht und abermals der Trocknung unterwirft, worauf man es in schmale Streifen schneidet, die in einer dichtschliessenden Glasbüchse aufbewahrt werden.

Dient als Reagens auf Chlor, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickoxyd.

4. Bleipapier.

Man tränkt schwedisches Filtrirpapier mit einer Auflösung von essigsaurem Blei, trocknet es und schneidet es in dünne Streifen. Vor dem Gebrauche befeuchtet man es zweckmässig mit verdünntem Ammoniak.

Man benutzt das Bleipapier vorzugsweise zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas, welches dasselbe braun bis schwarz färbt.

5. Manganchlorürpapier.

Schwedisches Filtrirpapier tränkt man mit einer Auflösung von reinem Manganchlorür, schneidet es nach dem Trocknen in schmale Streifen und bewahrt diese in einer Glasbüchse auf. Das Manganchlorürpapier verändert sich an der Luft nicht; bringt man es aber mit Kalilauge in Berührung, so erfolgt eine Ausscheidung von weissem Manganhydroxydul auf der Papierfaser, welches mit

grosser Begierde Sauerstoff anzieht und sich dabei dunkelbraun färbt. Man vermag deshalb mit seiner Hülfe die kleinsten Mengen Sauerstoff nachzuweisen.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

1. Sprengkohle.

Man übergiesst 1 Thl. arabisches Gummi und 1 Thl. Traganthgummi mit 8 Thln. heissem Wasser und lässt so lange stehen, bis eine schleimige Masse entstanden ist. Zu dieser fügt man $^1/_6$ Thl. Benzoëharz, welches vorher in möglichst wenig Alkohol gelöst worden war und trägt hierauf 10 bis 12 Thl. Lindenholzkohle in feingepulvertem Zustande ein. Beim Durchkneten dieses Gemisches entsteht ein plastischer Teig, den man zu etwa 5 mm. dicken und 10 cm. langen, runden Stäbchen formt, die man an der Luft und zuletzt in gelinder Wärme trocknet.

Man benutzt die Sprengkohle, um ein Gas auf seine Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, zu prüfen.

2. Feinzertheilte Kohle.

Sogenannten Zünd- oder Feuerschwamm kocht man wiederholt mit Wasser aus, um ihm seinen Salpetergehalt zu entziehen, wäscht ihn sorgfältig und trocknet ihn hierauf. Um denselben in lockere Kohle zu verwandeln, schneidet man ihn in Stücken, bringt diese in einen Rose'schen Reductionstiegel mit Gaszuleitungsrohr und erhitzt ihn in einem Strome von Wasserstoffgas allmählig zum vollen Glühen. Man lässt sodann den Tiegelinhalt im Gasstrome erkalten und füllt ihn in eine Glasbüchse.

Die so erhaltene Kohle ist sehr zart, locker und entzündlich und dient zur Zersetzung des Stickoxydulgases. Kurz vor ihrer Anwendung muss sie nochmals im Wasserstoffstrome ausgeglüht werden, da sie geneigt ist, Gase, insbesondere auch atmosphärischen Sauerstoff, in ihren Poren zurückzuhalten.

3. Phosphorsalz.

S. Fresenius, qual. Analyse 97.

Dient zur Erkennung der Kieselsäure.

4. Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd ist von bester Beschaffenheit käuflich zu haben, sowohl pulverisirt, wie granulirt; über seine Darstellung vergl. ausserdem Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl. p. 137.

Das Kupferoxyd dient zur Verbrennung des Wasserstoffs, der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxysulfids behufs deren Umwandlung in leicht erkennbare Verbindungen.

Dritter Abschnitt.

Eigenschaften und Reactionen der Gase.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften und Reactionen der in der Technik auftretenden Gase dürfte Jedem willkommen sein, der sich mit Gasanalysen beschäftigt, doch ist dieselbe im vorliegenden Falle namentlich dazu bestimmt, den weiteren Ausbau der Untersuchungsmethode zu erleichtern und zu fördern.

Zur besseren Uebersicht empfiehlt sich eine systematische Ordnung der Gase in Gruppen und zwar könnte man dieser die chemischen Eigenschaften derselben zu Grunde legen und z. B. zwischen elementaren und zusammengesetzten, brennbaren und nicht brennbaren, wasserstoffhaltigen und wasserstofffreien Gasen unterscheiden. Practische Gründe sprechen jedoch dafür, eine andre, auf die Absorption der Gase durch verschiedene Flüssigkeiten gegründete, Eintheilung zu beobachten, wie solche im vierten Abschnitt näher besprochen ist. Dieser zufolge zerfallen sämmtliche Industriegase in sieben Gruppen, von denen manche durch ein einziges Glied gebildet werden, und zwar hat man zu unterscheiden:

Erste Gruppe: Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

Zweite Gruppe: Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium, Schweflige Säure, Kohlensäure.

Dritte Gruppe: Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

Vierte Gruppe: Sauerstoff.

Fünfte Gruppe: Kohlenoxyd.

Sechste Gruppe: Stickoxyd.

Siebente Gruppe: Stickoxydul, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (Grubengas, Aethylen, Acetylen), Kohlenoxysulfid, Stickstoff.

Erste Gruppe.

Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

a. Ammoniak. H_3N.

Mol. Gew. 17; Vol. Gew. 8,5; Spec. G. 0,5888; Litergewicht 0,7635 g.;[1]) proc. Zusammensetzung: 82,39 G. Th. N, 17,61 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_3N = 3 Vol. H + 1 Vol. N.

Eigenschaften.

Das gasförmige Ammoniak ist farblos und besitzt einen stechenden, characteristischen Geruch, der in Verdünnung nicht unangenehm ist, sowie scharfen alkalischen Geschmack. Es ist von ausgezeichnet alkalischer Reaction, bräunt Curcuma und bläut Lackmus, doch verschwinden diese Farbenveränderungen an der Luft von selbst wieder, da sie durch ein flüchtiges Alkali hervorgerufen wurden. Mit Hämatoxylinlösung getränktes Papier färbt sich bei Gegenwart der geringsten Spuren Ammoniak roth und zwar ist diese Färbung eine dauernde, da das Hämatoxylin mit Ammoniak Hämateïn-Ammoniak bildet.

Das Ammoniak ist ein coërcibles Gas und verdichtet sich bei — 40° von selbst zu einer farblosen dünnen Flüssigkeit, die unter — 75° zur weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Ammoniakgas vermag die Verbrennung weder zu unterhalten, noch kann es selbst an der atmosphärischen Luft brennen. Lässt man es jedoch einer feinen Spitze entströmen und senkt diese in Sauerstoffgas ein, so lässt es sich, wenn auch schwierig, entzünden und brennt dann mit grüngelber Flamme. Umgekehrt vermag Sauerstoff in einem mit Ammoniakgas erfüllten Raum zu brennen. Ein Gemenge von 2 Vol. Ammoniak mit 1 bis 6 Vol. Sauerstoff verpufft durch den electrischen Funken, bei Anwesenheit von noch mehr Sauerstoff erfolgt die Verpuffung erst, wenn man das

---

[1]) Die angegebenen Litergewichte sind die berechneten und beziehen sich jederzeit auf 0° Temperatur und 0,760 m. Druck.

Gemenge durch eine glühende Röhre leitet. Platinschwamm bewirkt die Vereinigung beider Gase bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 193° sehr langsam. Die Verbrennung des Ammoniaks ist eine partielle Oxydation und erstreckt sich nur auf dessen Wasserstoffgehalt, während Stickstoff in Freiheit gesetzt wird: $2\,H_3\,N + 3\,O = 3\,H_2\,O + 2\,N$. Auch im Chlorgase vermag das Ammoniak zu brennen und zwar unter Bildung von Chlorammonium und Freiwerden von Stickstoff: $4\,H_3\,N + 3\,Cl = 3\,H_4\,N\,Cl + N$.

In höherer Temperatur wird das Ammoniak in seine Bestandtheile zerlegt. Die Zerlegung erfolgt langsam, wenn man es einfach durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, leichter wenn dieses vorher mit Porzellan-, Quarz- oder Bimsteinstücken gefüllt wurde. Noch besser wirkt eine Füllung von drahtförmigem Platin, Gold, Silber oder ganz besonders Kupfer, sowie von Eisen oder Magnesium. Die beiden letztgenannten Metalle nehmen dabei etwas Stickstoff auf. Auch beim längeren Durchschlagen eletrischer Funken wird das Ammoniakgas in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt. Unter allen Umständen erfolgt die Zersetzung um so langsamer und schwieriger, je mehr das Ammoniak durch andre chemisch unwirksame Gase verdünnt ist.

Viele Metalloxyde werden beim Erhitzen in einem Strome von Ammoniakgas ganz oder partiell reducirt, wobei sich Wasser und Stickstoff bilden, z. B. $3\,PbO + 2\,H_3\,N = 3\,Pb + 3\,H_2\,O + 2\,N$. Nickeloxyd giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff des Ammoniaks ab, indem es sich in Nickeloxydul verwandelt.

Lässt man auf Ammoniak in der Glühhitze Bor einwirken, so entsteht unter Feuererscheinung Stickstoffbor und Wasserstoff wird frei: $H_3\,N + B = B\,N + 3\,H$.

Glühende Kohle zersetzt das Ammoniak unter Bildung von Cyanamonium und Stickstoff: $2\,H_3\,N + C = H_4\,N.\,C\,N + 2\,H$. Leitet man Ammoniakgas mit Kohlensäure zusammen über erhitztes Kalium so wird Cyankalium gebildet. Mit Phosphor giebt es in der Glühhitze Phosphorwasserstoff und Stickgas, mit Schwefel Wasserstoff, Stickgas und Schwefelammonium.

Mit den gasförmigen Oxyden des Stickstoffs giebt das Ammoniak explosive Gemische; Untersalpetersäure wird durch dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stickoxyd reducirt und dieses wieder verwandelt sich bei längerer Berührung mit Ammoniak in Stickstoff und Stickoxydul.

Löslichkeit. Von Wasser wird das Ammoniak ausserordentlich leicht und reichlich absorbirt und es entsteht dabei eine Flüssigkeit, welche den Geruch und die alkalischen Eigenschaften des Gases zeigt (Ammoniakflüssigkeit). 1 Vol. Wasser absorbirt nach Bunsen bei

0°	1050 Vol.
10°	813 „
15°	727 „
20°	654.

Auch Alkohol und Aether absorbiren das Ammoniak in beträchtlicher Menge.

Erkennung. Mit Säuren tritt das Ammoniak unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Ammoniumsalzen zusammen. Infolgedessen wird es von sauren Flüssigkeiten leicht und vollkommen aufgenommen und lässt sich z. B. durch verdünnte Schwefelsäure aus Gasgemischen entfernen. Mit gasförmigen Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, bildet es weisse Nebel, wodurch es sich leicht verräth Auch von Chlorcalcium wird es absorbirt, weshalb man dieses, sowie die Schwefelsäure, nicht anwenden darf, wenn man feuchten ammoniakhaltigen Gasen denWassergehalt entziehen will. Das Trocknen solcher Gase muss durch gebrannten Kalk oder durch Kaliumhydroxyd geschehen.

Ammoniak und Ammoniumsalze entwickeln sämmtlichen in ihnen enthaltenen Stickstoff in Gasform, sobald man sie mit Natronlauge und Brom zusammenbringt.

Flüssigkeiten, welche Ammoniumsalze enthalten, entwickeln beim Erwärmen mit Kalium-, Natrium-, Barium- oder Calciumhydroxyd Ammoniak, welches sich durch Geruch und alkalische Reaction leicht verräth. Die kleinsten Mengen von Ammoniak vermag man nach Schöyen in einer Flüssigkeit dadurch nachzuweisen, dass man 100 cc. der letzteren mit 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 30) und eben so viel Tropfen einer Lösung von Kaliumcarbonat (1 : 50) vermischt. Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht dann eine weise Trübung oder doch ein Opalisiren. (S. auch Nessler's Reagens p. 39.)

b. Salpetrige Säure. N_2O_3.

Mol. Gew. 76; Vol. Gew. 38; Spec. Gew. 2,63; Litergewicht 3,4048 g. proc. Zusammensetzung: 36,84 G. Th. N, 63,16 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. N_2O_3 = 2 Vol. N + 3 Vol. O.

Eigenschaften. Dunkelgelbrothes Gas von unangenehm süsslichem Geruch und saurer Reaction, nur unter 0° beständig, bei höherer Temperatur sich in Stickoxyd und Untersalpetersäure spaltend, oder unter

Umständen, namentlich bei Gegenwart von Wasser, in Stickoxyd und Salpetersäure zerfallend. Verdichtet sich bei — 20° zur tief dunkelblauen Flüssigkeit, die bei — 30° noch nicht erstarrt und schon unter 0° siedet. Infolge eintretender Zersetzung findet dabei eine stetige Steigerung des Siedepunktes bis auf 28° statt und es entweicht Stickoxyd, während Untersalpetersäure zurückbleibt. Die Eigenschaften des Gases sind deshalb sehr wenig gekannt, indessen scheint es, als ob die salpetrige Säure in Verdünnung mit anderen Gasen weitaus beständiger wäre.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die salpetrige Säure wirkt auf viele Körper oxydirend. Beim Ueberleiten über glühende unedle Metalle entsteht Metalloxyd und Stickstoff; schweflige Säure giebt damit bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, ist viel Wasser vorhanden, so vermag sich daraus Stickoxydul zu bilden, während bei weniger Wasser Stickoxyd entsteht. $SO_2 + N_2 O_3 + H_2 O = H_2 SO_4 + 2 NO$. Jodwasserstoff wird unter Ausscheidung von Jod zersetzt, aus Schwefelwasserstoff scheidet sie Schwefel ab, während salpetersaures Ammonium entsteht: $2 H_2 S + N_2 O_3 = H_4 N. NO_3 + 2 S$.

Andrerseits vermag die salpetrige Säure auch reducirend zu wirken. So entfärbt sie einen mit hydratischem Mangansuperoxyd gefärbten Papierstreifen, bleicht die tiefbraune Lösung des Silbersuperoxyds in Salpetersäure und schlägt aus Goldchlorid Gold nieder.

Löslichkeit.

Die salpetrige Säure löst sich reichlich in Wasser von 0° und zwar ohne Zersetzung und unter schwach blauer Färbung der Flüssigkeit. Ueber 0° entwickelt sich Stickoxyd und Salpetersäure bleibt in Lösung. Die Beständigkeit der Lösung wächst indessen mit ihrer Verdünnung. Wässrige Alkalien absorbiren die salpetrige Säure, indem sich salpetrigsaure Salze, Nitrite, bilden, doch erfolgt auch hierbei eine partielle Zersetzung, die um so bedeutender, je verdünnter die alkalische Flüssigkeit ist. Bringt man letztere oder überhaupt eine alkalische Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit Zink oder Aluminium zusammen, so tritt der nascirende Wasserstoff mit dem Stickstoff der salpetrigen Säure zu Ammoniak zusammen, welches sich beim Erwärmen gasförmig entwickelt: $2 N_2 O_3 + 24 H = 4 H_3 N + 6 H_2 O$. Besser noch wirkt Natriumamalgam oder eine Combination von Zink mit Platin oder Aluminium mit Platin.

Ein vorzügliches Lösungsmittel für salpetrige Säure ist concentrirte Schwefelsäure, welche damit zu der Verbindung $NO.H.SO_4$, der sogenannten nitrosen Schwefelsäure zusammentritt. Zur Absorption genügt eine Schwefelsäure von 1,70 Sp. G., obwohl eine stärkere Säure noch reichlicher lösend wirkt. Beim Erhitzen der erhaltenen Flüssigkeit selbst bis zum Sieden giebt dieselbe das aufgenommene Gas nicht wieder ab, wohl aber entwickelt sich dieses stürmisch in braunen Dämpfen und unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit, sobald man Wasser zufügt. Der Vorgang beruht einfach auf Rückbildung von Schwefelsäure: $2\,NO.H.SO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$.

Erkennung.

Die salpetrigsauren Salze (Nitrite) sind farblos oder gelb und zumeist leicht löslich in Wasser. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie salpetrige Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Moment des Freiwerdens in Stickoxyd und Untersalpetersäure sowie etwas Salpetersäure zerfällt, mit Chlorwasserstoffsäure geben sie namentlich beim Erwärmen Chlor. Die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kaliums, sowie eine schwefelsaure Indiglösung werden durch sie entfärbt, eine angesäuerte und mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung dagegen gebläut. Versetzt man eine Auflösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure mit einem Nitrit, so färbt sie sich schön indigoblau, doch verschwindet diese Färbung wieder beim Erhitzen, oder bei Hinzufügung von Alkalien. Eisenoxydulsalze nehmen bei Einwirkung von salpetriger Säure oder deren Verbindungen eine tiefdunkle Färbung an, die durch Erwärmen ebenfalls verschwindet, während sich in der Flüssigkeit Eisenoxydsalz bildet. Die Auflösung salpetrigsaurer Salze, mit Cyankalium, Kobaltchlorür und wenig Essigsäure vermischt, färben sich durch Bildung von Nitrocyankobaltkalium schön rosaorange, wässrige Pyrogallussäure wird durch dieselben, wie auch durch die salpetrige Säure, rasch gebräunt, sobald man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt. Salpetrige Säure reducirt die Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Goldchlorids zu Metall, auf Silberlösungen ist sie jedoch ohne Wirkung. Tränkt man einen Papierstreifen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Anilin und bringt ihn sodann in ein Gasgemisch, welches salpetrige Säure enthält, so färbt er sich bräunlich bis braunroth und dann rasch tief braun. Dagegen wird ein mit Guajacharztinktur behandelter Papierstreifen schon durch geringe Mengen salpetriger Säure deutlich gebläut.

c. Untersalpetersäure. NO_2.

Mol. Gew. 46. Vol. Gew. 23. Spec. Gew. 1,59. Litergewicht 1,9608 g. proc. Zusammensetzung: 30,44 G. Th. N, 69,56 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2. Vol. NO_2 = 1 Vol. N + 2 Vol. O.

Eigenschaften.

Die Untersalpetersäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein rothbraunes Gas, dessen Farbe um so dunkler erscheint, je höher die Temperatur innerhalb gewisser Schranken steigt. Bei —10° erscheint es kaum gelb gefärbt, bei +183° ist seine Farbe so tief geworden, dass es eher schwarz als roth erscheint und in 2 cm. dicker Schicht das Licht kaum noch durchlässt. Erhitzt man das Gas aber stärker, indem man es durch ein glühendes Glasrohr leitet, so verschwindet in Folge eintretender Dissociation seine Farbe völlig und kommt erst beim Abkühlen wieder zum Vorschein. Alle diese Farbwandlungen sind die Folge vorübergehender molekularer Umlagerung und in Zusammenhang mit dieser steht die ausserordentliche Veränderung des Volumengewichtes der Untersalpetersäure, welche man beim Wechsel der Temperatur beobachtet.

Die Untersalpetersäure riecht eigenthümlich süsslich und scharf, besitzt saure Reaction, färbt thierische Stoffe unter Zerstörung gelb und wirkt eingeathmet sehr schädlich. Bei —20° krystallisirt sie in farblosen Säulen, die bei —11,5 bis 12° schmelzen. Die flüssige Untersalpetersäure hat 1,451 spec. Gew., ist bei —20° farblos, bei —10° fast farblos, bei 0° bis +10° blassgelb, bei +15 bis 28° pommeranzengelb. Sie siedet bei +22°.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Gasförmige Untersalpetersäure ist nicht brennbar, vermag aber dass Brennen mancher Körper zu unterhalten. Glühende Kohle brennt darin mit trüber rother Flamme, Phosphor, hinlänglich erhitzt, mit grosser Lebhaftigkeit; Platinschwamm verdichtet ein Gemenge von Untersalpetersäure und Wasserstoff zu Ammoniak und Wasser, wobei derselbe in's Glühen geräth. Kohlenoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Untersalpetersäure zu Kohlensäure oxydirt. Kalium entzündet sich im Untersalpetersäuregase; Natrium zersetzt es ohne Feuererscheinung, Kupfer und Eisen geben, wenn man sie darin erhitzt, Metalloxyd und lassen Stickstoff übrig.

Schwefelwasserstoff reducirt die Untersalpetersäure zu Stickoxyd, während gleichzeitig Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden wird: $NO_2 + H_2S = NO + H_2O + S$. Dagegen ist Phosphorwasserstoff fast ohne Einwirkung auf dieselbe. Schweflige Säure giebt damit bei Gegenwart von wenig Wasser

nitrose Schwefelsäure (Bleikammerkrystalle): $2\ NO_2 + 2\ SO_2 + H_2\ O = 2\ H.\ NO.\ SO_4$, beim Zutritt von mehr Wasser aber Schwefelsäure und Stickoxydgas: $NO_2 + SO_2 + H_2\ O = H_2\ SO_4 + NO$.

Stickoxyd reducirt die Untersalpetersäure zu salpetriger Säure, doch ist die Umsetzung nur dann vollständig, wenn die beiden Gase im erhitzten Zustande zusammentreffen: $NO + NO_2 = N_2\ O_3$. Wasser wirkt auf die Untersalpetersäure zerlegend ein und spaltet sie in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd. Daher kommt es, dass die Untersalpetersäure fast sämmtliche Reactionen giebt, deren man sich zur Erkennung der salpetrigen Säure bedient.

Löslichkeit. Obwohl die Untersalpetersäure keine selbstständigen Salze bildet, wird sie doch von den Lösungen der Alkalien lebhaft absorbirt. Es entstehen dann salpetrigsaure und salpetersaure Salze neben einander, während sich ein Wenig Stickoxyd entwickelt.

Gleich der salpetrigen Säure wird sie auch von Schwefelsäure absorbirt und zwar um so reichlicher, je concentrirter diese ist. Schwefelsäure von 1,7 Sp. G. = 60° B. nimmt 26 p. C. ihres Gewichts an Untersalpetersäure auf und bildet in diesem Zustande der Sättigung eine gelbe, Untersalpetersäure aushauchende Flüssigkeit, die beim Erwärmen sich dunkler färbt und das aufgenommene Gas unter Aufbrausen wieder entweichen lässt, ein Beweis, dass man es hier, wenn überhaupt mit einer, so jedenfalls sehr losen chemischen Verbindung zu thun hat. Beim fortgesetzten Erhitzen erfolgt die vollkommene Austreibung der Untersalpetersäure noch weit unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure und der Rückstand enthält keine Spur einer nitrosen Verbindung mehr. Auf diesem Verhalten beruht die Möglichkeit, die Untersalpetersäure von der salpetrigen Säure zu trennen, doch darf die als Absorptionsmittel verwendete Schwefelsäure die angegebene Concentration von 60° B. nicht überschreiten. Schwefelsäure von 66° B. nimmt die Untersalpetersäure zwar auch und noch reichlicher auf; erhitzt man aber die Lösung, so wird ein Theil der Untersalpetersäure zersetzt und es bildet sich die auch in höherer Temperatur völlig beständige nitrose Schwefelsäure. Demgemäss entwickelt der Rückstand beim Eingiessen in Wasser braune Dämpfe und giebt überhaupt alle Reactionen der salpetrigen Säure.

Zweite Gruppe.

Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium, Schweflige Säure, Kohlensäure.

---

a. Chlor. Cl.

At. Gew. 35,5; Mol. Gew. 71,0; Vol. Gew. 35,5; Spec. Gew. 2,458; Litergewicht 3,1808 g.

Das Chlorgas besitzt grünlichgelbe Farbe, die um so dunkler erscheint, je wärmer es ist, erstickenden Geruch und schrumpfenden Geschmack. Im trocknen Zustand wirkt es nicht auf Pflanzenfarben, im feuchten zerstört es dieselben unter Bleichung. Lackmuspapier erfährt vor der Bleichung keine Röthung. Es zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe und greift die Athmungswerkzeuge ausserordentlich an. Schon in geringen Mengen eingeathmet, ruft es Schnupfen, Husten, Erstickungsfälle, ja sogar Blutspeien hervor. Eigenschaften.

Das Chlor gehört zu den coërciblen Gasen. Durch blosse Abkühlung erfolgt die Verdichtung schwierig und selbst bei einer Abkühlung auf — 40° bleibt es unter gewöhnlichen Druckverhältnissen gasförmig. Unterwirft man es aber einem Druck von 4 Atm., so geht es schon bei mittler Temperatur (15°) in den tropfbarflüssigen Zustand über. Das verdichtete Chlor ist eine klare sehr bewegliche Flüssigkeit von gelber bis grüngelber Farbe, die bei — 33,6° siedet und bei — 90° noch nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Das Chlorgas ist nicht brennbar, vermag aber die Verbrennung mancher Körper zu unterhalten, wobei diese sich mit ihm ganz oder theilweise zu Chloriden vereinigen. Wassserstoff brennt im Chlor mit bläulichem Lichte unter Bildung von Chlorwasserstoff; mit Chlorgas gemischt, giebt es ein explosives Gasgemenge, das Chlorknallgas, welches bei Annäherung einer Flamme, ja unter Umständen schon durch blosse Belichtung zur Verpuffung gelangt (vergl. Wasserstoff). Auch mehrere gasförmige Wasserstoffverbindungen gelangen im Chlorgase zur vollständigen Verbrennung, wie z. B. Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich bei Berührung mit Chlorgas sofort entflammt und zu Chlorwasserstoff und Phosphorchlorid verbrennt. Aus Schwefelwasserstoff macht dagegen Chlor den Schwefel frei, sich nur seines Wasserstoffgehalts bemächtigend und Aehnliches

beobachtet man, wenn man ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Chlorgas entzündet. Es entsteht dann eine dunkelrothe trübe Flamme, aus welcher sich eine Russwolke erhebt, ein Beweis, dass sich die Verbrennung auf den Wasserstoff beschränkt und der Kohlenstoff demgemäss in Freiheit gesetzt wird. Aus gleichem Grunde sieht man eine Kerzenflamme mit trübem Lichte und unter Verbreitung eines russigen Qualms im Chlorgas weiterbrennen.

Phosphor, Antimon, Wismuth (die beiden letzteren im gepulverten Zustande), ebenso Kalium entzünden sich im Chlorgase. Quecksilber vereinigt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, die meisten andern Metalle bilden mit ihm unter Feuererscheinung Chloride, wenn man sie darin erhitzt.

Aus Jodmetallen scheidet das Chlor Jod ab, mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff, mit den Lösungen der Ammoniumsalze liefert es explosiven Chlorstickstoff. Leitet man Chlorgas in die wässrige Auflösung der kaustischen Alkalien, so entstehen bei mittlerer Temperatur und solange das Alkali vorwaltet, unterchlorigsaure Salze neben Chlormetallen; gelangt dagegen das Chlorgas zum Vorwalten, oder erhitzt man die Flüssigkeit, so wird neben Chlormetall chlorsaures Salz gebildet. Die Carbonate der Alkalimetalle geben mit Chlorgas dieselben Producte, doch entstehen gleichzeitig im Anfange Hydrocarbonate, welche indess beim fortgesetzten Einleiten des Gases ebenfalls zersetzt werden, so dass zuletzt Chlormetall und freie unterchlorige Säure entstehen, sobald die Flüssigkeit bei mittler Temperatur erhalten wird. Erwärmt man die Auflösungen unterchlorigsaurer Salze mit einer Spur Kobaltoxyd, so wird Chlormetall gebildet und der Sauerstoff der unterchlorigen Säure in Freiheit gesetzt; leitet man Chlorgas in mit Kobaltoxyd versetzte Kalilauge oder Kalkmilch, die auf 60 bis 70° erhitzt sind, so erhält man eine regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas, ohne dass überhaupt Bildung von unterchloriger Säure erfolgt.

Löslichkeit. Das Chlorgas ist in Wasser löslich und zwar wird es von diesem in reichlichster Menge bei einer Temperatur von 9 bis 10° aufgenommen. Von 9 bis herab zu 0° wird die Löslichkeit immer geringer und ebenso vermindert sie sich oberhalb 10°, so dass siedendes Wasser gar kein Chlor mehr zu absorbiren vermag. Nach den Bestimmungen von Schönfeld beträgt der Absorptionscoëfficient zwischen 11 und 41,5° = $3{,}0361 - 0{,}046196\,t + 0{,}0001107\,t^2$; demnach verschluckt Wasser bei mittlerer Temperatur ohngefähr sein doppeltes Volumen Chlorgas.

Die Lösung des Chlorgases, das Chlorwasser, zeigt die Farbe, den Geruch, den Geschmack und die bleichende Wirkung des Gases. Es zersetzt sich allmählig, besonders im Lichte, in Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas. Bei 0° scheidet es Krystalle eines festen Chlorhydrats, $Cl + 5 H_2 O$, aus, während der übrige Theil der Flüssigkeit zu chlorfreiem Eis erstarrt.

Als Absorptionsflüssigkeit für Chlor dient eine Auflösung von Kaliumhydroxyd.

Chlor verräth sich durch seinen Geruch und seine bleichende Wirkung sehr leicht. Namentlich vermag es Indigolösung sehr rasch zu entfärben. Eine mit Schwefelcyankalium versetzte Eisenoxydullösung wird durch die geringsten Mengen Chlor sofort geröthet, eine mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung erleidet durch dasselbe intensive Bläuung. Erkennung.

b. Chlorwasserstoff. H Cl.

Mol. Gew. 36,5. Vol. Gew. 18,25. Spec. Gew. 1,264. Litergewicht 1,6352 g. Proc. Zusammensetzung: 97,25 G. Th. Cl, 2,75 G. Th. H; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H Cl = 1 Vol. Cl + 1 Vol. H.

Chlorwasserstoff bildet ein farbloses Gas von saurem, stechendem Geruch, saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Es verbreitet an der Luft erstickende Nebel, ist völlig unathembar, wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane und bringt auf der Haut ein schmerzhaftes, juckendes Gefühl und Entzündung hervor. Es vermag weder selbst zu brennen, noch die Verbrennung zu unterhalten. Eigenschaften.

Unterwirft man das Chlorwasserstoffgas einem Druck von 30 bis 40 Atm., so verdichtet es sich zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, die bei einer Abkühlung auf — 110° noch nicht erstarrt

Chorwasserstoff ist ein sehr beständiges Gas und lässt sich durch fortgesetztes Durchschlagen electrischer Funken nur zum sehr kleinen Theil in seine Bestandtheile zerlegen. In der Glühhitze bleibt es fast unverändert nur bei 1500° erleidet es eine partielle Dissociation, die mit dem Sinken der Temperatur ihre Endschaft erreicht. Ist jedoch gleichzeitig Sauerstoff vorhanden, so wird der Wasserstoff oxydirt und Chlor in Freiheit gesetzt: $2 H Cl + O = H_2 O + 2 Cl$. Die Gegenwart von Platinschwamm vermag diese Zersetzung schon bei weit niedrigerer Temperatur, bei 121°, einzuleiten und ähnlich wirken andre Contractsubstanzen z. B. Kupfersulfat, welches die gleiche Zerlegung bei ohngefähr Zersetzungen und Umwandlungen.

400° bewirkt (Deacons Process). Metallsuperoxyde und Metallsäuren, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Uebermangansäure, treten ebenfalls einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs ab und machen Chlor frei, während sich andrerseits Metallchlorid bildet: $Mn\,O_2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl_2 + 2\,H_2\,O + 2\,Cl$. Metalloxyde und Metallhydroxyde setzen sich mit Chlorwasserstoff in Metallchlorid und Wasser um und können deshalb zur Entfernung des Chlorwasserstoffs aus Gasgemengen dienen, z. B. $Zn\,O + 2\,H\,Cl = Zn\,Cl_2 + H_2\,O$ oder $Ca\,H_2\,O_2 + 2H\,Cl = Ca\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$. Viele Metalle endlich zersetzen den Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium, Natrium) oder bei der Erhitzung (Zink, Eisen) und zwar derart, dass das Chlor vom Metall gebunden, der Wasserstoff aber in Freiheit gesetzt wird: $K + H\,Cl = K\,Cl + H$.

Löslichkeit.

Vom Wasser wird das Chlorwasserstoffgas mit äusserster Begierde aufgenommen. Deshalb verbreitet dasselbe an feuchter Luft Nebel und bewirkt rasch die Schmelzung des Eises. Auch Krystallwasser haltende Salze, wie Magnesiumsulfat, Borax und besonders Glaubersalz, vermögen das Gas in reicher Menge zu verdichten. Die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser erfolgt unter Wärmeentwickelung und das Product ist die wässrige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Nach H. Deicke absorbirt 1 Vol. Wasser bei verschiedenen Temperaturen folgende Chlorwasserstoffmengen und liefert dabei

		Chlorwasserstoffsäure	
Temp.	Vol.	Spec. Gew.	Procentgehalt.
0°	525,2	1,2257	45,148 H Cl.
4°	494,7	1,2265	44,361 „
8°	480,3	1,2185	43,828 „
12°	471,3	1,2148	43,277 „
14°	462,4	1,2074	42,829 „
18°	451,2	1,2064	42,344 „
23°	435,0	1,2014	41,536 „

Die concentrirte wässrige Salzsäure raucht an der Luft und zeigt den Geruch des Gases und dessen saure Reaction, letztere noch bei grösster Verdünnung. Sie haucht bei gewöhnlicher Temperatur ununterbrochen Chlorwasserstoffgas aus, bis sie das spec. Gew. von 1,128 = 25,2 p. C. H Cl angenommen hat; beim Erwärmen verliert sie einen Theil des Gases noch rascher und wird deshalb durch Kochen schwächer, dagegen steigt das specif. Gew.

der verdünnten Salzsäure beim Abdampfen, bis in dem einen, wie dem andren Falle des spec. Gew. von 1,101 und ein Gehalt von 20,17 p. C H Cl. erreicht worden ist. Von diesem Punkte ab verdampfen Chlorwasserstoff und Wasser gemeinsam.

Auch Alkohol löst das Chlorwasserstoffgas und zwar absorbirt 1 Vol. desselben bei mittler Temperatur 327 Vol. H Cl.

Die wässrige Chlorwasserstoffsäure zeigt vollkommen die chemischen Wirkungen des Gases. Sie löst die wasserzersetzenden Metalle unter Entwicklung von Wasserstoffgas zu Chloriden, mit den Sulfiden derselben liefert sie, statt Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, mit Superoxyden entwickelt sie Chlor und mit Metalloxyden setzt sie sich in Chlorid und Wasser um.

Mit Salpetersäure bildet die Chlorwasserstoffsäure eine Mischung, die sich allmählig, besonders beim Erwärmen gelb färbt und Chloruntersalpetersäure $N O Cl_2$ und Chlorsalpetrige Säure $N O Cl$ enthält, welche Verbindungen in höherer Temperatur in Stickoxyd und Chlor zerfallen. Demgemäss vermag diese Mischung, die Salpetersalzsäure oder das Königswasser, viele Metalle in Chloride überzuführen und selbst Gold und Platin zu lösen.

Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd sind die besten Absorptionsmittel für Chlorwasserstoffgas und ihre wässrigen Lösungen nehmen dasselbe mit äusserster Begierde auf, wie sie es denn auch dem Gemenge mit anderen, nicht dadurch absorbirbaren Gasen zu entziehen vermögen. Es werden dabei Kalium- beziehentlich Natriumchlorid gebildet. Mit Ammoniak tritt das Chlorwasserstoffgas zu Ammoniumchlorid zusammen: $H Cl + H_3 N = H_4 N Cl$. Treffen beide im Gaszustande zusammen, so bilden sich weisse Nebel (Salmiaknebel).

Die Salmiaknebel, welche auch entstehen, wenn man einen mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstab in ein salzsäurehaltiges Gasgemenge einführt, bilden ein gutes Mittel zum Nachweise des Chlorwasserstoffs. Mit grosser Sicherheit lässt sich derselbe ferner erkennen, wenn man in seine wässrige oder alkalische Lösung, nach dem Ansäuern derselben mit reiner Salpetersäure, eine Auflösung, von salpetersaurem Silber bringt, welche auch bei sehr grosser Verdünnung einen weissen, käsigen Niederschlag giebt, der sich am Lichte violett färbt, in verdünnter Salpetersäure nicht, dagegen in Ammoniak oder Cyankalium leicht löslich ist und beim Erhitzen ohne Zersetzung schmilzt. Erkennung.

c. Cyan. $CN = Cy$.

Im freien Zustande Dicyan $\left\{ \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} \right. = C_2 N_2$.

Mol. Gew. 52; Vol. Gew. 26; Spec. Gew. 1,8026; Litergewicht 2,3296. Proc. Zusammensetzung: 46,15 G. Th. C, 53,85 G. Th. N; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $C_2 N_2$ = 2 Vol. C + 2 Vol. N.

Eigenschaften.

Cyangas ist farblos und neutral, besitzt einen an Blausäure erinnernden, zugleich aber sehr stechenden Geruch und lässt sich eben so leicht verflüssigen, wie die schweflige Säure. Bei 20° sind 4, bei 0° 1½ Atm. Ueberdruck nöthig, um das Cyan zu condensiren. Bei — 20° hält es sich auch unter gewöhnlichem Luftdruck dauernd flüssig; sinkt die Temperatur bis fast zum Erstarrungspunkte des Quecksilbers, so wird es fest. Das verdichtete Cyan lässt sich wochenlang unverändert aufbewahren. (A. W. Hofmann.)

In tropfbarem Zustande ist das Cyan wasserhell und sehr dünnflüssig, sein spec. Gew. beträgt 0,866. Das feste Cyan scheint dieselbe Dichte zu besitzen; es bildet eine strahlige eisähnliche Masse, die bei — 34,4° schmilzt.

In chemischer Hinsicht verhält sich das Cyan ganz wie ein Halogen und tritt mit mehreren Metallen direct zu Cyanmetallen, Cyaniden, zusammen, so mit Kalium, welches beim Erhitzen darin mit rothem Lichte zu Cyankalium verbrennt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man dauernd electrische Funken durch das Cyangas schlagen, so erfolgt Abscheidung von Kohle, ohne dass das Volumen sich ändert. Es verwandelt sich allmählig 1 Vol. Cyangas in 1 Vol. Stickstoff. Diese Zersetzung in hoher Temperatur tritt nicht ein, wenn das Cyan mit Wasserstoff verdünnt worden ist.

Cyangas lässt sich in Luft oder Sauerstoff leicht entzünden und brennt mit kermesinrother Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff: $CN + 2O = CO_2 + N$. Mit dem zweifachen Volumen Sauerstoff giebt es ein explosives Gemenge, welches bei Annäherung einer Flamme zu 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff verbrennt, so dass also das Volumen nach der Verpuffung ebensoviel beträgt, wie vorher. Platinschwamm vermag die Vereinigung beider Gase nicht, oder doch nur beim Erwärmen zu bewirken, dagegen führt er die Verbrennung des Cyans herbei, wenn man dieses, ausser mit dem doppelten Volumen Sauerstoff, auch noch mit etwas Knallgas gemengt hat. Gleichzeitig beobachtet man dann die Entstehung von salpetriger Säure.

Leitet man das Cyangas durch eine glühende Schicht Kupferoxyd, so verbrennt es ebenfalls zu Kohlensäure und Stickstoff. In gleicher Weise vermag es auch andern Schwermetalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. Dagegen giebt es beim Erhitzen mit Alkalien ein geschmolzenes Gemisch von Cyanmetall und cyansaurem Salz.

Auch in gelöstem Zustande erleidet das Cyan allmählig Zersetzung. Die anfänglich farblose Lösung färbt sich in einigen Tagen gelb, dann braun und setzt braune Flocken von Azulmsäure ab, während ihr stechender Geruch demjenigen der Blausäure Platz macht. Ausser Cyanwasserstoff bilden sich noch andere Zersetzungsproducte, wie Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff. Langsamer als die wässrige, zersetzt sich die alkoholische Lösung, noch langsamer die ätherische, welche sich lange ohne Veränderung aufbewahren lässt. Beim Einleiten von Cyangas in wässrige Chlorwasserstoffsäure wird nach Schmitt und Glatz Oxamid gebildet, während eine alkoholische Lösung des Chlorwasserstoffgases nach Volhard damit Oxalsäure, Aethyläther und Chloräthyl liefert.

Das Cyan ist in reinem Wasser löslich und zwar nimmt 1 Vol. desselben bei 20° 4,5 Vol. des Gases auf und erhält dadurch den stechenden Geruch und Geschmack desselben. Beim Erwärmen wird das Gas wieder ausgetrieben. Die Lösung erleidet unter Bräunung allmählige Zersetzung (s. o.). Minder löslich ist das Cyan in Brunnenwasser, selbst wenn dieses nur geringe Mengen anorganischer Substanzen enthält. Alkohol löst das Gas reichlich; 1 Vol. nimmt 20 Vol. desselben auf. Auch Aether und ätherische Oele vermögen es in gewissem Grade zu lösen. Löslichkeit.

Wässriges Ammoniak absorbirt das Cyangas sehr reichlich und giebt damit eine braungefärbte Flüssigkeit, die Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff enthält. Kalilauge löst das Cyan unter Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kalium ebenfalls unter Bräunung der Flüssigkeit durch Ausscheidung einer paracyanartigen Substanz. Sie ist das zweckmässigste Absorptionsmittel für dieses Gas.

d. **Cyanwasserstoff.** $HCN = HCy$.

Mol. Gew. 27; Vol. Gew. 13,5; Spec. Gew. 0,9359; Litergewicht 1,2096 g. Proc. Zusammensetzung: 44,45 G. Th. C, 51,85 G. Th. N, 3,70 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $HCN = 1$ Vol. $H + 1$ Vol. $CN = 1$ Vol. $H + 1$ Vol. $C + 1$ Vol. N.

Das Cyanwasserstoffgas oder die gasförmige Blausäure ist farblos, besitzt starken Bittermandelgeruch, erregt beim Einathmen Eigenschaften.

Husten, Schwindel und Kopfweh und bewirkt den Tod, welcher um so rascher eintritt, je reiner das Gas war. Es zeigt saure Reaction, verursacht jedoch nur vorübergehende Röthung des blauen Lackmuspapiers.

Cyanwasserstoff ist leicht zu einer farblosen, höchst giftigen Flüssigkeit von betäubendem Bittermandelgeruch verdichtbar, die ein specif. Gewicht von 0,697 zeigt und bei 26,5° siedet. Dieselbe verdunstet schon weit unter ihrem Siedepunkte und bewirkt dabei eine beträchtliche Vermehrung des Luftvolumens, in welchem die Verdunstung stattfindet. Bei — 15° erstarrt die flüssige Blausäure zu einer fasrigen Krystallmasse und unter Umständen vermag schon die eigne Verdunstungskälte die Erstarrung zu bewirken.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Cyanwasserstoffgas wird beim Durchleiten durch eine glühende Röhre oder unter Einwirkung des Funkenstroms nur schwierig und unvollkommen zersetzt. An der Luft oder in Berührung mit Sauerstoff lässt es sich durch flammende Körper entzünden und verbrennt mit weisser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff: $2\,HCN + 5\,O = H_2O + 2\,CO_2 + 2\,N$. Ausserdem entstehen dabei geringe Mengen Salpetersäure. Mit Sauerstoffgas giebt Cyanwasserstoff ein Gemenge, welches mit Heftigkeit verpufft, wenn man es durch den electrischen Funken oder eine Flamme zur Entzündung bringt. Dabei erfordern 2 Vol. Cyanwasserstoff 2,5 Vol. Sauerstoff und geben 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff; die fehlenden 1,5 Vol. entsprechen dem aus aus 1 Vol. Wasserstoff und 0,5 Vol. Sauerstoff entstandenen Wasser. Auch beim Durchleiten des Gases durch glühendes Kupferoxyd erhält man, ausser Wasser, 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff.

Starke Säuren, namentlich Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzen in concentrirtem Zustande den Cyanwasserstoff unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak und ähnlich vermögen Alkalien zu wirken. Bleisuperoxyd zerlegt die gasförmige Blausäure in Cyanblei, Wasser und Cyan: $4\,HCN + PbO_2 = Pb(CN)_2 + 2\,H_2O + 2\,CN$; ähnlich verhält sich Mangansuperoxyd, welches das mit Wasserstoff gemischte Cyanwasserstoffgas völlig absorbirt, ohne dass sich dabei die Entstehung freien Cyans bemerkbar macht. Erhitzt man Kalium in Cyanwasserstoffgas, so wird Cyankalium gebildet und Wasserstoff in Freiheit gesetzt; leitet man das Gas über glühenden feinen Eisendraht, so entstehen Stickstoff und Wasserstoff zu gleichen

Maassen, während der freiwerdende Kohlenstoff sich theils mit dem Eisen verbindet, theils in amorphem Zustande ausscheidet.

Die wässrige Lösung der Blausäure zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung eines braunen Körpers, der Paracyan oder Azulmsäure zu sein scheint. Einwirkung von Licht befördert, Gegenwart von Mineralsäuren verzögert die Zersetzung. Ausserdem ist dieselbe sehr von der Concentration abhängig, mit derselben wächst auch die Zersetzbarkeit.

Cyanwasserstoff ist im gasförmigen, wie im tropfbarflüssigen Zustande in jedem Verhältniss in Wasser löslich und giebt damit die wässrige Blausäure. Dieselbe röthet Lackmus nicht und zeigt den Geruch und Geschmack, sowie die giftigen Wirkungen des Gases nur in entsprechend verringertem Grade. Die wässrige Blausäure besitzt um so höheres specif. Gewicht und gefriert um so leichter, je mehr ihr Wassergehalt beträgt. Auch im Alkohol ist Cyanwasserstoff in jedem Verhältniss löslich. Löslichkeit.

Mit mehreren Metalloxyden tritt der Cyanwasserstoff unter Bildung von Wasser zu Cyanmetallen zusammen. Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd absorbirt ihn leicht und vollständig unter Bildung von Cyankalium und Verschwinden des Blausäuregeruchs. Die Cyanide der Alkalimetalle werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, unter Entwicklung von Blausäure zersetzt; an der Luft geglüht, oder mit leicht reducirbaren Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, erhitzt, verwandeln sie sich in cyansaure Salze, beim Erhitzen mit Schwefel oder Schwefelmetallen geben sie sulfocyansaure Salze. Die Cyanide der Schwermetalle zerfallen in der Glühhitze in Metalle und Cyangas oder in Kohlenstoffmetall und Stickstoff.

Die Cyanmetalle sind im Allgemeinen durch die Neigung ausgezeichnet, Doppelcyanide zu bilden, in welchen man häufig das Vorhandensein neuer Radicale anzunehmen hat und deren Verhalten in vieler Hinsicht von demjenigen der einfachen Cyanide abweicht.

Die Cyanwasserstoffsäure ist leicht durch den ihr eignen Geruch erkennbar, doch kann derselbe durch das Vorhandensein andrer Gase verdeckt werden. Sie lässt sich jedoch in Gasgemischen mit grosser Sicherheit durch die sogenannte Guajacreaction entdecken. Man tränkt Filtrirpapier mit einer frisch bereiteten Lösung von 5 Thl. Guajacharz in 100 Thl. Alkohol, benetzt dasselbe nach dem Verdunsten des Alkohols mit Kupfervitriollösung von $^1/_4$ p. C Salzgehalt und bringt dasselbe dann in Erkennung.

das auf Blausäure zu untersuchende Gasgemenge. Das Vorhandensein der geringsten Spur Cyanwasserstoff bewirkt dann Bläuung des Papiers.

In den Auflösungen der Blausäure und der Cyanalkalimetalle bewirkt salpetersaures Silber eine weisse, käsige Fällung von Cyansilber, welche in Cyankalium leicht, in Ammoniak schwieriger, in Salpetersäure nicht löslich ist. Der Niederschlag unterscheidet sich vom Chlorsilber dadurch, dass er sich beim Glühen in Silber verwandelt, dem etwas Paracyansilber beigemengt ist.

Fügt man zu einer Lösung von Blausäure oder Cyankalium Eisenvitriol und einen Tropfen Eisenchlorid, macht hierauf, wenn nöthig, mit Kalilauge alkalisch, erwärmt gelinde und säuert dann mit Chlorwasserstoffsäure an, so erhält man eine Ausscheidung von tiefblauem Eisencyanürcyanid (Berlinerblau). War nur wenig Cyanwasserstoff vorhanden, so ist die Flüssigkeit anfänglich nur grün gefärbt, setzt aber bei hinlänglichem Stehen den blauen Niederschlag ab.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt, hierauf Ammoniak oder besser (Almén) einen Tropfen Natronlauge zufügt und nun so lange erwärmt, bis das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt und die Lösung wieder farblos geworden ist, so bildet sich sulfocyansaures Ammonium, beziehentlich Natrium, welches nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Eisenchlorid die characteristische blutrothe Färbung giebt.

e. Schwefelwasserstoff. H_2S

Mol. Gew. 34; Vol. Gew. 17: Spec. Gew. 1,1749. Litergewicht 1,5232 g.; Proc. Zusammensetzung: 94,12 G. Th. S, 5,88 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_2S = 2 Vol. H + 1 Vol. S.

Eigenschaften.

Der Schwefelwasserstoff ist in allen Aggregatzuständen bekannt und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches Lackmus vorübergehend röthet und unangenehm, nach faulen Eiern, riecht. Eingeathmet wirkt dieses Gas giftig und bringt schon in starker Verdünnung mit Luft Ohnmachten und Asphyxie hervor. Durch starke Kälte und Druck lässt es sich zu einer bereits bei — 61,8° siedenden Flüssigkeit verdichten, die bei — 85° zur weissen, krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarrt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Schwefelwasserstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, oder dem electrischen Funkenstrom ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile, ohne dass sich dabei das Volumen verändert.

Schwefelwasserstoff unterhält das Verbrennen andrer Körper nicht, ist aber selbst sehr brennbar und bei Gegenwart von Sauerstoff leicht entzündlich. Die Flamme des brennenden Gases zeigt blaue Farbe, die Verbrennungsproducte sind bei hinlänglichem Sauerstoffzutritt Wasser und schweflige Säure: $H_2 S + 3 O = H_2 O + SO_2$; mangelt es dagegen an Sauerstoff, so erstreckt sich die Oxydation vorzugsweise auf den Wasserstoffgehalt des Gases, während der darin enthaltene Schwefel elementar und in sehr zarter Zertheilung zur Abscheidung gelangt: $H_2 S + O = H_2 O + S$. Es kann indessen diese Schwefelabscheidung auch bei hinlänglichem Sauerstoffzutritt erfolgen, so z. B. wenn die Flamme Abkühlung erfährt oder wenn man das Schwefelwasserstoffgas vor seiner Entzündung mit einer beträchtlichen Menge irgend eines nichtbrennbaren Gases verdünnt hatte.

Führt man den zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffgases erforderlichen Sauerstoff nicht allmählig zu, sondern mengt man ihn dem Gase vor seiner Entzündung bei, so erhält man ein sehr leicht entflammbares, mit Verpuffung abbrennendes Gemisch, welches ebenfalls, je nach der vorhandenen Sauerstoffmenge, ohne oder mit Schwefelabscheidung verbrennt. 1 Vol. Schwefelwasserstoff erfordert zur vollständigen Verbrennung 1,5 Vol. Sauerstoff und liefert damit 1 Vol. schwefligsaures Gas, welches zum Theil von dem entstandenen Wasser absorbirt wird: mengt man dagegen 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, so reicht dieser eben zur Oxydation des darin enthaltenen Wasserstoffs aus und der Schwefel wird elementar abgeschieden. Man erhält also dann kein gasförmiges Verbrennungsproduct. Aehnlich verhalten sich Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft in verschiedenen Verhältnissen. Feinzertheiltes Platin bewirkt die Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff nur beim Erhitzen auf 100°, oder bei der gleichzeitigen Anwesenheit von freiem Wasserstoffgas. Der Schwefel kommt hierbei ebenfalls zur Ausscheidung und bewirkt eine Verstopfung der Poren des Platinschwammes, wodurch dieser bald unwirksam wird.

Auch sauerstoffhaltige Körper äussern ihren oxydirenden Einfluss gewöhnlich zunächst auf den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases. Schwefelsäureanhydrid giebt damit sofort Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, welcher letztere sich in der überschüssigen Säure mit blauer Farbe löst: $2 SO_3 + H_2 S = H_2 SO_4 + SO_2 + S$; rauchende Schwefelsäure hat ähnliche Wirkung, englische Schwefelsäure von 66°, ja selbst von 60°,

bewirkt die Umsetzung langsamer und ohne Blaufärbung, sondern unter Absetzen des Schwefels in feinzertheiltem Zustande. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken bei Abwesenheit von Wasser nicht aufeinander; ist dieses zugegen, so setzen sie sich allmählig zu Pentathionsäure, Schwefel und Wasser um: $5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 4\,H_2O + 5\,S$. Concentrirte Salpetersäure und besonders Untersalpetersäure (also auch rauchende Salpetersäure) scheiden aus Schwefelwasserstoff sofort Schwefel ab, Stickoxyd dagegen ist ohne Wirkung.

Die Lösungen der Chromsäure, der Uebermangansäure, des Eisenoxyds, des Chlors, Broms, Jods und der Sauerstoffsäuren dieser Salzbilder bewirken sofortige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs unter Ausscheidung des Schwefels, welcher bei Gegenwart eines Ueberschusses der gedachten Halogene schliesslich auch angegriffen und ganz oder theilweise in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Metalle entziehen dem Schwefelwasserstoff den Schwefel, sobald ihre Verwandtschaft zu demselben diejenige des Wasserstoffs überwiegt. Kalium und Natrium bilden bei gewöhnlicher Temperatur damit Hydrosulfid und Wasserstoff: $K + H_2S = KHS + H$; Zinn oder Cadmium, darin geschmolzen, machen sämmtlichen Wasserstoff frei und verwandeln sich in Schwefelmetalle; Aluminium und Magnesium sind auch bei Weissglühhitze ohne Wirkung, Kupfer und Silber erleiden nur dann Schwefelung, wenn gleichzeitig Sauerstoff vorhanden ist, der mit dem Wasserstoff in Verbindung tritt. Ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft oder Sauerstoff vermag sich demgemäss beim Ueberleiten über pulverförmiges Kupfer bis zum Glühen zu erhitzen, wobei Kupfersulfür und Wasser entstehen: $2\,Cu + H_2S + O = Cu_2S + H_2O$.

Viele Metalloxyde verdichten den Schwefelwasserstoff, indem sie sich damit in Schwefelmetall und Wasser umsetzen. Die Superoxyde des Mangan's, Blei's, Thallium's und Silber's erglühen im Schwefelwasserstoffgase, Bariumsuperoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd bewirken die Oxydation unter Erwärmung, aber ohne Feuerscheinung. Aehnliche Wirkung haben viele sauerstoffreiche Salze, z. B. die Bromate des Silbers und Quecksilbers, das Chlorat des Silbers, die Chromate des Kupfers und Wismuths, die Jodate des Chroms, Eisens, Urans und Wismuths, das Permanganat des Silbers.

Den Sauerstoffverbindungen der Metalle ähnlich, wirken die Chloride, die sich bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur

in Schwefelmetall und Chlorwasserstoff umsetzen. Besonders energisch wirkt Chlorblei, welches mit Schwefelwasserstoff in's Glühen geräth: $Pb\,Cl_2 + H_2\,S = Pb\,S + 2\,H\,Cl$.

Die Lösungen der Sauerstoff- oder Haloidsalze vieler Metalle werden durch Schwefelwasserstoff gefällt, indem sich Schwefelmetall abscheidet, welches zumeist durch eine charakteristische Farbe ausgezeichnet ist. So erscheinen die durch Fällung erhaltenen Sulfide von

Blei	schwarz,
Wismuth	schwarzbraun,
Quecksilber . . .	schwarz,
Silber	schwarz,
Kupfer	schwarzbraun,
Cadmium	gelb,
Gold	schwarzbraun,
Platin	schwarzbraun,
Zinn (Oxydul) . .	braun,
Zinn (Oxyd) . . .	gelb,
Antimon	orange,
Arsen	gelb.

Gegenwart freier Säuren verhindert die Ausfällung mancher, insbesondere der sogenannten wasserzersetzenden Metalle, aus ihrer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Stumpft man aber die freie Säure durch Zusatz eines Alkali's ab, oder verwendet man ammoniakalische Lösungen, so erfolgt ebenfalls Ueberführung in unlösliches Schwefelmetall, welches sich als gefärbter Niederschlag abscheidet. So wird gefällt die Lösung von

Zink	weiss,
Mangan . .	fleischroth,
Eisen . . .	schwarz,
Kobalt . . .	schwarz,
Nickel . . .	schwarz.

Manche Metalle lassen sich durch Schwefelwasserstoff auf nassem Wege überhaupt nicht in Sulfide überführen, wie z. B. Aluminium und Chrom; dasselbe gilt auch von den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, die, mit Ausnahme einiger weniger, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, während ihre löslichen Hydroxyde das Schwefelwasserstoffgas absorbiren und damit zu ebenfalls löslichen Sulfiden oder Hydrosulfiden zusammentreten.

Löslichkeit. Schwefelwasserstoff ist ein lösliches Gas und zwar absorbirt Wasser von mittler Temperatur ohngefähr sein dreifaches Volumen desselben. Nach Schönfeld nimmt 1 Vol. Wasser bei

0°	4,37	Vol. H_2S
5°	3,96	„ „
10°	3,58	„ „
15°	3,23	„ „
20°	2,90	„ „

auf und nach den Untersuchungen von Bunsen und Schönfeld beträgt die Absorption zwischen 2 und 43,3° bei t° für 1 Vol. Wasser = $4{,}3706 - 0{,}083687\,t + 0{,}0005213\,t^2$ Vol. H_2S.

Das mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Wasser (Schwefelwasserstoffwasser) zeigt den Geruch und die Reactionen des Gases, sowie einen süsslich faden Geschmack. Beim Erhitzen entwickelt es das aufgenommene Gas wieder, an der Luft trübt es sich allmählig unter Schwefelabscheidung: $H_2S + O = H_2O + S$.

Auch Alkohol vermag den Schwefelwasserstoff aufzunehmen; 1 Volumen desselben absorbirt zwischen 1 und 22° bei t° = $17{,}891 - 0{,}65598\,t + 0{,}00661\,t^2$ Vol. H_2S (Carius). Dies entspricht bei mittler Temperatur ohngefähr dem fünffachen Volumen des Alkohols.

Mit der grössten Begierde und unter Wärmeentwicklung wird Schwefelwasserstoff von den Lösungen der Hydroxyde der Alkalimetalle aufgenommen, die dadurch in lösliche Sulfide oder Hydrosulfide übergehen. Es sind deshalb Kali- und Natronlauge die geeignetsten Mittel zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasgemengen auf dem Wege der Absorption. Aus den entstandenen Lösungen lässt sich der Schwefelwasserstoff durch Säurezusatz wieder frei machen und selbst schwache Säuren, wie Kohlensäure, bewirken diese Zerlegung. Enthalten die Lösungen höhere Schweflungsstufen, oder unterschwefligsaure Salze, so entsteht gleichzeitig eine milchige Trübung, die Folge von Schwefelausscheidung.

Unter dem Einfluss von Sauerstoff gehen die Lösungen der Sulfide der Alkalimetalle allmählig in solche von unterschwefligsauren Salzen über.

Erkennung. Tritt Schwefelwasserstoff in irgendwie erheblicher Menge gasförmig auf, so verräth er sich schon durch seinen Geruch. Sicherer erkennt man ihn durch Einführung eines Streifens sog. Bleipapiers in das zu untersuchende Gasgemenge, welches sich beim Vorhandensein der geringsten Mengen Schwefelwasserstoff mit

einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei überzieht.

Befindet sich Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, so verwendet man als Reagens alkalische Bleilösung, die darin eine Braunfärbung, oder einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt; fast eben so empfindlich ist eine frisch bereitete Auflösung von Nitroprussidnatrium, welche Flüssigkeiten, die lösliche Schwefelmetalle enthalten, eine prächtig rothviolette Färbung ertheilt.

f. **Fluorsilicium.** $Si F_4$.

Mol. Gew. 104; Vol. Gew. 52; Spec. Gew. 3,603. Litergewicht 4,6592 g.; proc. Zusammensetzung: 26,92 Gew. Th. Si, 73,08 Gew. Th. F; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $Si F_4$ = 1 Vol. Si + 4 Vol. F.

Eigenschaften.

Das Fluorsilicium ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch und Geschmack und saurer Reaction, die selbst dann hervortritt, wenn man es auf stark getrocknetes Lackmuspapier einwirken lässt. Es ist coërcibel, doch bedarf es einer Abkühlung auf —106°, bei gleichzeitigem Druck von 9 Atm., um es zu einer farblosen, höchst beweglichen Flüssigkeit zu verdichten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Fluorsilicium ist weder brennbar, noch vermag es das Verbrennen und das Athmen zu unterhalten. Es ist auch in hoher Temperatur beständig, doch vermag es in der Glühhitze seinen Fluorgehalt an manche Metalle, z. B. Kalium, Natrium, Eisen abzutreten, wobei Silicium in Freiheit gesetzt und als braunes, amorphes Pulver abgeschieden wird.

Auf Glas ist es ohne Wirkung. Viele Metalloxyde und Hydroxyde nehmen das Fluorsilicium unter Bildung von Fluormetall und Silicat auf: $Si F_4 + 4 CaO = Ca_2 Si O_4 + 2 Ca F_2$, auch mit manchen Fluormetallen vermag es sich zu verbinden und mit Ammoniakgas tritt es zu einem weissen sublimirbaren Körper zusammen.

An feuchter Luft verbreitet das Gas starke Nebel, indem es sich mit deren Wassergehalt zersetzt; dieselbe Zersetzung erleidet es beim Einleiten in flüssiges Wasser, wobei sich voluminöse gallertartige Kieselsäure abscheidet, während eine neue Verbindung, die Kieselfluorwasserstoffsäure, entsteht und im Wasser gelöst bleibt: $3 Si F_4 + 4 H_2 O = H_4 Si O_4 + 2 (HF)_2 Si F_4$. Dieses Verhalten ist überaus characteristisch für das Fluorsilicum.

Löslichkeit.

Das Fluorsiliciumgas wird unter Zersetzung vollkommen von Wasser aufgenommen. Auch Kaliumhydroxyd in wässriger

Lösung absorbirt das Gas leicht und in reichlicher Menge unter Bildung von Kieselfluorkalium und kieselsaurem Kalium. In concentrirter Salpetersäure löst sich Fluorsilicium zu einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit, aus welcher bei Wasserzusatz keine Kieselsäure abgeschieden wird.

Erkennung.

Die Abscheidung von Kieselsäure beim Zusammentreffen von Fluorsilicium mit Wasser ist für dieses Gas so kennzeichnend, dass sie ein untrügliches Erkennungsmittel für dasselbe bildet. Behufs genauer Feststellung untersucht man sowohl Niederschlag, wie Flüssigkeit, nachdem man beide durch Filtration getrennt hat; der Niederschlag wird nach dem Trocknen vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle behandelt, in welcher er sich, falls er wirklich Kieselsäure ist, nicht löst, sondern als trübe Masse darin umherschwimmt (Kieselskelett); das Filtrat, welches Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, giebt mit Chlorbarium einen krystallinischen, mit Chlorkalium einen durchscheinend gelatinösen, farbenspielenden Niederschlag von Kieselfluormetall.

g. Schweflige Säure. SO_2.

Mol. Gew. 64; Vol. Gew. 32; Spec. Gew. 2,217. Litergewicht 2,8672 g.; proc. Zusammensetzung: 50,0 Gew. Th. S, 50,0 Gew. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. SO_2 = 1 Vol. S + 2 Vol. O.

Eigenschaften.

Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ist die schweflige Säure ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, saurem, etwas schrumpfendem Geschmack und saurer Reaction, welches auf manche organische Farbstoffe bleichend wirkt. Es röthet Lackmus und entfärbt Fernambuk, Veilchen, Rosen u. a. m.

Die schweflige Säure ist vollkommen unathembar, wirkt nachtheilig auf die Respirationsorgane, bewirkt anfänglich heftigen Husten, zuletzt Erstickung, selbst dann wenn sie durch andre Gase stark verdünnt ist. Sie ist ferner von verheerender Wirkung auf die Vegetation und vermag bei fortgesetztem und massigem Auftreten Fluren zu vernichten und Wälder zum Absterben zu bringen. Ganz besonders empfindlich ist das Nadelholz dagegen, da dasselbe seine Blätter (Nadeln) im Herbste nicht vollkommen verliert. Das Laubholz wird zwar kaum minder angegriffen; aber das kranke Laub fällt alljährlich ab und verjüngt sich mit jedem Frühjahr wieder, wobei der Baum aufs Neue zur Kraft gelangt. Die schädliche Wirkung der schwefligen Säure auf die Vegetation macht sich besonders dann bemerklich, wenn gleichzeitig feuchte

atmosphärische Niederschläge erfolgen. Das Laub erhält dann einzelne gelbe Flecken, die sich immer weiter ausbreiten und endlich das Blatt zum völligen Vergilben und Verschrumpfen bringen. Beim Nadelholz werden die Nadeln vom Stamme aus nach den Spitzen der Zweige hin allmählig gelb und fallen ab, so dass der Ast schliesslich dürr und braun erscheint. Im kommenden Frühjahr treibt er zwar wieder frische Spitzen (Maien), aber diese Triebkraft nimmt von Jahr zu Jahr ab, die maigrünen Knospen werden immer kleiner und dürftiger und endlich bleiben sie ganz aus. Dann beginnt sich die Rinde vom Baum zu lösen und nach ihrem Abfallen steht der Stamm nackt und kahl, völlig abgestorben, da. Schafft man rechtzeitig Abhülfe, beseitigt man die schweflige Säure, so lange der Baum noch Spuren von Triebkraft zeigt und bevor die Rinde zu bersten beginnt, so lässt er sich in's Leben zurückrufen und vermag sich im Laufe einiger Jahre vollkommen wieder zu erholen.

Durch Kälte oder Druck lässt sich die schweflige Säure verdichten und bildet dann eine farblose dünne Flüssigkeit von 1,491 Sp. G., die bei —10,5° siedet, bei —76,1° zu einem weissen Schnee erstarrt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die schweflge Säure ist weder brennbar, noch vermag sie die Verbrennung zu unterhalten; sie giebt deshalb mit keinem andren Gase ein explosives Gemisch. Durch den electrischen Funkenstrom oder bei Erhitzung auf etwa 1200° zerfällt sie in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid ($3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$) und zwar wird diese Zersetzung durch Druck oder das Vorhandensein von Wasser wesentlich befördert, in letzterem Falle unter Bildung von Schwefelsäure. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Schwefelmetallen findet die Schwefelsäurebildung schon unter 400° statt.

Wasserstoff oder Kohle reduciren die schweflige Säure in der Glühhitze zu Schwefel unter Bildung von Wasser, beziehentlich Kohlensäure; ähnliche Wirkung äussern manche Metalle, wobei sich Metalloxyde und Schwefelmetalle bilden. Mit Phosphorwasserstoff setzt sich die schweflige Säure in Wasser und Schwefelphosphor um; Schwefelwasserstoff wirkt bei völliger Abwesenheit von Wasser nicht ein, bei Gegenwart desselben bilden sich Pentathionsäure, Wasser und Schwefel (s. Schwefelwasserstoff). Steigt indessen die Temperatur über 400°, so können beide Gase auch im feuchten Zustande nebeneinander bestehen. Chlorwasserstoff und schweflige Säure vermögen sich in trocknem Zustande

derart umzusetzen, dass Wasser, Schwefel und Chlor entstehen ($4\,HCl + SO_2 = 2\,H_2O + S + 4\,Cl$); bei Gegenwart von Wasser wirken sie nicht aufeinander. Jodwasserstoff zeigt analoges Verhalten.

Schweflige Säure lässt sich bei Abwesenheit von Wasser mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid verbinden, jedoch nur bei gleichzeitiger Einwirkung sogenannter Contactsubstanzen und Anwendung gelinder Glühhitze. Ein Gemenge von schwefligsaurem Gase und Sauerstoff oder Luft vermag beim Ueberleiten über schwachglühende Quarz- oder Ziegelstücken, Porzellanscherben, indifferente Metalloxyde (Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd) schon beträchtliche Mengen Schwefelsäureanhydrid zu bilden, weitaus kräftiger aber wirken feinzertheilte Edelmetalle, namentlich Platin und Iridium an sich oder auf Asbest übertragen (platinirter Asbest). Die Vereinigung ist eine nahezu vollständige, wenn schweflige Säure und Sauerstoff im richtigen atomistischen Verhältnisse, $1\,SO_2 : 1\,O$, angewendet werden und die Wirkung der Contactsubstanz vermindert sich in dem Maasse, in dem die Verdünnung des Gemenges durch andere indifferente Gase zunimmt.[1])

Die Superoxyde mehrerer Metalle sind sehr geneigt, einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure abzutreten und damit Sulfat zu bilden; so nimmt Bleisuperoxyd dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen auf: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

Bei Gegenwart von Wasser vereinigen sich schweflige Säure und Sauerstoff allmählig von selbst zu Schwefelsäure: $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$. Leitet man das feuchte Gemenge beider Gase über schwachglühendes feinzertheiltes Platin oder platinirten Asbest, so wird fast sämmtliche schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure erfolgt ferner bei Gegenwart von Wasser sehr leicht durch salpetrige Säure und Untersalpetersäure, die dabei zu Stickoxyd reducirt werden: $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO$ und $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$. Da das Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Sauerstoff sich sofort wieder in Untersalpetersäure verwandelt, so ist es im Stande, den atmosphärischen Sauerstoff an die schweflige Säure zu übertragen und spielt in Folge dessen eine wichtige Rolle bei der Schwefelsäurefabrikation.

---

[1]) Vergl. Dingl. polyt. Journal 218, p. 128, sowie ferner: Plattner, die metallurgischen Röstprocesse, 339 und F. Reich, die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg p. 15.

Mit vielen Metalloxyden und Hydroxyden tritt die schweflige Säure zu schwefligsauren Salzen (Sulfiten) zusammen und zwar bildet sie als dihydrische Säure zwei Reihen von Salzen neutrale, $M'_2 SO_3$, und saure, $M' H SO_3$. Diese Salze, wie auch die wässrige Lösung der schwefligen Säure, äussern auf gewisse vegetabilische und animalische Farbstoffe bleichende Wirkung und entfärben z. B. viele Blumenfarbstoffe, Stroh, Holz, Seide, Wolle u. a. m. Sie zeichen sich aus durch ein bedeutendes Reductionsvermögen und entfärben demgemäss das übermangansaure Kalium, fällen aus seleniger Säure rothes Selen, aus telluriger Säure schwarzes Tellur, aus Goldlösung braunes, amorphes Gold und reduciren auch Silber- und Quecksilbersalze, obwohl langsamer. Versetzt man die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit einer stärkeren Säure, so wird schweflige Säure in Gasgestalt entwickelt.

Wasserstoff in statu nascendi vermag die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff überzuführen. Behandelt man ein schwefligsaures Salz oder wässrige schweflige Säure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung: $SO_2 + 3\ Zn + 3\ H_2\ SO_4 = 3\ Zn\ SO_4 + 2\ H_2\ O + H_2\ S$. Wenn man dafür Sorge trägt, ein völlig schwefelfreies Zink anzuwenden und die Schwefelsäure vor ihrer Benutzung zur Gasentwickelung entsprechend zu verdünnen, so lassen sich mit Hülfe dieser Umsetzung die kleinsten Mengen schwefliger Säure in Gestalt von Schwefelwasserstoff (s. d.) erkennen.

An Stelle des nascirenden Wasserstoffs kann man auch andre Reductionsmittel anwenden. So bildet phosphorige Säure beim Erwärmen mit schwefliger Säure Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff:

$$SO_2 + H_2\ O + 3\ H_3\ PO_3 = 3\ H_3\ PO_4 + H_2\ S.$$

Die schweflige Säure darf indessen in diesem Falle nicht vorwalten, weil sich sonst das gebildete Schwefelwasserstoffgas mit ihr in Wasser, Schwefel und Pentathionsäure umsetzen würde.

Bringt man die Auflösung der schwefligen Säure oder diejenige eines sauren schwefligsauren Salzes in Wasser mit granulirtem Zink in Berührung, so entsteht ein hydroschwefligsaures Salz, ohne dass sich Gasentwickelung zeigt. Dieses entfärbt Indiglösung, fällt aus Quecksilber, Silber und Kupferlösungen Metall, entfärbt übermangansaures Kalium und wirkt überhaupt in hohem Grade reducirend, wie seine Lösung denn auch Sauerstoffgas direct zu absorbiren vermag.

Löslichkeit.

Wasser absorbirt die schweflige Säure mit ziemlicher Lebhaftigkeit und nimmt dadurch den Geruch und Geschmack, sowie die saure Reaction und das Bleichvermögen derselben an. 1 Maass Wasser nimmt bei 0,76 m. Druck und der Temperatur zwischen 0 und 20° bei $t^0 = 79,789 - 2,6077\ t + 0,029349\ t^2$ Maass schwefligsaures Gas auf (also bei 20° nahezu sein 40faches Volumen) und ein Maass der gesättigten wässrigen Lösung enthält dann bei $t^0 = 68,861 - 1,87025\ t + 0,01225\ t^2$ Maass gasförmige Säure (also bei 20° 36 Maass). Für Temperaturen zwischen 21 und 40° ist der Absorptionscoëfficient $= 75,182 - 2,1716\ t + 0,01903\ t^2$ und der Gehalt der wässrigen gesättigten Säure an Gas ist dann $60,952 - 1,38898\ t + 0,00726\ t^2$ Maass.

Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt bei

0°	1,06091.
10°	1,05472.
20°	1,02386
40°	0,95548.

(Bunsen und Schönfeld.)

Die Flüssigkeit gefriert einige Grade unter 0, ohne Gas zu verlieren, beim Kochen entweicht dieses nur zum Theil, wenn es nicht lange fortgesetzt wird. Auch beim blossen Stehen der Flüssigkeit an der Luft entweicht ein Theil des Gases, während ein andrer in Schwefelsäure umgewandelt wird und als solche gelöst bleibt.

Wird feuchtes schwefligsaures Gas durch eine Kältemischung gekühlt, oder lässt man liquide schweflige Säure an feuchter Luft verdampfen, oder leitet man schweflige Säure in auf 0° abgekühltes Wasser, so erhält man weisse, zarte Blättchen von der Formel $H_2\ SO_3 + 14\ H_2\ O$, deren Krystallwassergehalt jedoch variabel sein und auf acht oder zehn Moleküle herabsinken kann. Dieselben schmelzen bei 3,4° ohne merkliche Gasentwickelung und krystallisiren bei 0° auf's Neue.

Auch Alkohol absorbirt das schwefligsaure Gas. 1 Maass Weingeist nimmt bei 0,76 m. Druck bei $t^0 = 328,62 - 16,95\ t + 0,3119\ t^2$ Maass schweflige Säure auf und das spec. Gew. der Flüssigkeit ist dann $1,11937 - 0,014091\ t + 0,000257\ t^2$. Die bei 0° gesättigte alkoholische schweflige Säure enthält 216,4 Vol. Gas. (Carius.)

Von den Lösungen der Alkalien wird die schweflige Säure auf das Lebhafteste und unter Wärmeentwickelung aufgenommen und sie bilden das beste Absorptionsmittel für dieses Gas.

Die schweflige Säure verräth sich leicht durch ihren Geruch, der auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung noch deutlich wahrnehmbar ist. Mit Ammoniak bildet dieselbe Nebel, Barytwasser trübt sie, Lackmuspapier wird dadurch geröthet, Fernambukpapier gebleicht. Erkennung.

Versetzt man eine Flüssigkeit, welche schweflige Säure enthält, mit blauer Jodstärkelösung, oder einer verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kalium, so werden diese augenblicklich entfärbt. Mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür bildet die schweflige Säure einen allmählig entstehenden Niederschlag von gelbem Zinnsulfid. Auch die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff durch nascirenden Wasserstoff ist ein vortreffliches Erkennungsmittel für dieselbe. Man entwickelt in einem kleinen Glaskölbchen aus Aluminium oder Magnesium und verdünnter Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas, fügt hierauf einen Theil der auf schweflige Säure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu und leitet das Gas in mit etwas Bleizucker versetzte Natronlauge, oder lässt es auf Bleipapier wirken. Der Eintritt einer Schwärzung durch ausgeschiedenes Schwefelblei deutet auf das ursprüngliche Vorhandensein von schwefliger Säure.

h. **Kohlensäure.** CO_2.

Mol. Gew. 44; Vol. Gew. 22; Spec. Gew. 1,5246; Litergewicht 1,9712 g.; proc. Zusammensetzung: 27,68 Gew. Th. C, 72,32 Gew. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. CO_2 = 1 Vol. C + 2 Vol. O.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach stechendem, prickelndem Geruch und kaum bemerkbar säuerlichem Geschmack, welches feuchtes Lackmuspapier vorübergehend röthet, so dass es nach dem Trocknen wieder blau erscheint. Es vermag den Respirationsprocess nicht zu unterhalten, bewirkt, in geringer Menge eingeathmet, eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmacht, Kopfschmerz und Betäubung und hat beim Einathmen in reinem Zustande den Erstickungstod zur Folge. Dagegen vermögen die grünen Theile lebender Pflanzen im Sonnenlichte die Kohlensäure einzuathmen und bewirken dabei eine Zerlegung derselben derart, dass sie deren Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden, den Sauerstoff aber aushauchen. Eigenschaften.

Durch Druck und Kälte lässt sich die Kohlensäure zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichten, die schon bei — 78,2° siedet und unter grosser Kälteerzeugung äusserst rasch verdunstet. Diese Flüssigkeit ist dadurch ausgezeichnet, dass ihr Ausdehnungs-

coëfficient sehr gross und sogar bedeutender ist, als der des Gases und der Gase überhaupt.

Durch die eigne Verdunstungskälte erstarrt die flüssige Kohlensäure zu einer weissen, schneeähnlichen oder wohl auch glasartig festen Masse, die bei — 57° schmilzt und sich an der freien Luft mässig rasch verflüchtigt. Mischt man die starre Kohlensäure mit Aether und bringt man dieses Gemenge unter die Luftpumpe, so lässt sich eine Kälte von — 100 bis 110° erreichen.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die Kohlensäure ist weder brennbar, noch vermag sie die Verbrennung andrer Körper zu unterhalten. Im Allgemeinen ist sie ein sehr beständiges Gas, doch erleidet sie in hoher Temperatur, wie beim fortgesetzten Durchschlagen electrischer Funken oder der Erhitzung auf 1300° Dissociation, wobei sie in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt. Diese Zerlegung ist jedoch keine vollständige, sondern eine nur theilweise.

Reductionsmittel vermögen der Kohlensäure den Sauerstoff entweder zur Hälfte oder gänzlich zu entziehen, Kohlenoxyd, beziehentlich Kohlenstoff zurücklassend. Beim Glühen mit Kohle, Wasserstoff, Eisen oder Zink entsteht Kohlenoxydgas: $CO_2 + C = 2\,CO$; $CO_2 + 2\,H = CO + H_2O$; $CO_2 + Zn = CO + ZnO$. Kalium und Natrium im Kohlensäurestrom erhitzt, scheiden unter Erglühen Kohlenstoff ab und verwandeln sich in kohlensaures Salz: $3\,CO_2 + 4\,K = C + 2\,K_2\,CO_3$; ähnlich wirkt Phosphor, der jedoch nicht immer reine Kohle, sondern oft humusartige Substanz liefert. Lässt man Schwefel in höherer Temperatur auf Kohlensäure wirken, so werden Kohlenoxysulfid und schweflige Säure gebildet: $2\,CO_2 + 2\,S = 2\,CO\,S + SO_2$; leitet man mit Schwefelkohlenstoffdampf beladene Kohlensäure durch eine gelinde glühende Röhre, so entsteht Kohlenoxysulfid: $CO_2 + CS_2 = 2\,CO\,S$. Beim heftigen Glühen von Stickstoffmagnesium im Kohlensäurestrom entstehen nach Briegleb und Geuther Cyan, Magnesiumoxyd und Kohle (wohl Stickstoff: $2\,Mg_3\,N_2 + 3\,CO_2 = 6\,MgO + 3\,CN + N$?)

Mit Salzbasen tritt die Kohlensäure zu Salzen zusammen und zwar bildet sie als dihydrische Säure zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Sie ist indessen eine schwache Säure und wird durch die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen unter Aufbrausen gasförmig ausgetrieben, wie denn auch die meisten kohlensauren Salze beim Erhitzen zerlegt werden.

Löslichkeit.

Bei normalem Luftdruck und mittler Temperatur absorbirt Wasser ohngefähr sein gleiches Volumen Kohlensäuregas, bei

verstärktem Druck aber weit mehr und es entstehen dann die sogenannten Sauerwasser oder Säuerlinge. Bei 0,76 m Druck und t^0 Temperatur nimmt nach Bunsen und Pauli 1 Maass Wasser $= 1,7967 - 0,07761\ t + 0,0016424\ t^2$ Maass Kohlensäure auf. Die Lösung reagirt schwach sauer und färbt Lackmustinctur nur violettroth, doch tritt nach Kersting diese Färbung noch ein, wenn das Wasser nur $^1/_{250000}$ freie Kohlensäure enthält. Beim Erhitzen kohlensäurehaltigen Wassers wird die Kohlensäure gasförmig ausgetrieben, doch lässt sich der letzte Rest nur durch anhaltendes Kochen entfernen.

Die wässrige Lösung des Kalium- und Natriumhydroxyds absorbirt das Kohlensäuregas mit grösster Begierde und zwar um so rascher und reichlicher, je concentrirter sie ist. Bei Anwendung von Natronlauge erfolgt hierbei Ausscheidung von Natriumhydrocarbonat. Auch die Lösungen der neutralen Carbonate, der Phosphate, Borate und Silicate der Alkalimetalle vermögen Kohlensäure zu absorbiren.

Die Lösungen der Hydroxyde der Erdalkalimetalle, namentlich des Barium-, Strontium- und Calciumhydroxyds werden durch Kohlensäure getrübt, indem sich kohlensaure Salze als weisse Niederschläge abscheiden. Bei Kohlensäureüberschuss können diese ganz oder theilweise in lösliche Hydrocarbonate übergehen.

Aetzkali und Aetznatron im festen, frischgeschmolzenen Zustande absorbiren die Kohlensäure nicht oder doch äusserst langsam, während bei Gegenwart von Wasser die Aufnahme sehr rasch erfolgt. Aehnlich verhalten sich die alkalischen Erden, die ebenfalls nur als Hydroxyde und bei Gegenwart von Wasser absorbirend zu wirken vermögen.

Erkennung.

Die Kohlensäure verräth sich durch ihre Nichtbrennbarkeit und das Unvermögen, die Verbrennung zu unterhalten. Mit Ammoniak bildet sie keine Nebel, Barytwasser wird durch sie getrübt, von alkalischen Flüssigkeiten wird sie absorbirt und bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen gasförmig wieder ausgetrieben. Die Geruchlosigkeit des Gases und das Verhalten gegen Barytwasser lassen dasselbe untrüglich als Kohlensäure erkennen.

Dritte Gruppe.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

---

a. Phosphorwasserstoff. $H_3 P$.

Mol. Gew. 34; Vol. Gew. 17; Spec. Gew. 1,178; Litergewicht 1,5232 g.; proc. Zusammensetzung: 91,43 Gew. Th. P, 8,57 Gew. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_3 P = {}^1/_2$ Vol. P + 3 Vol. H.

Eigenschaften.

Die gasförmige Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff tritt gewöhnlich mit etwas flüssigem Phosphorwasserstoff beladen auf und dieser letztere Körper ertheilt ihm schon in geringen Mengen (0,2 Gew. Proc.) das Vermögen, sich von selbst an der Luft zu entzünden (selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas).

Das reine, von der flüssigen Verbindung befreite Phosphorwasserstoffgas ist farblos, besitzt den unangenehmen Geruch der faulen Fische, äussert keine Wirkung auf Pflanzenfarben und zeigt höchst giftige Wirkung. Zu ¼ bis ½ p. C. der Luft beigemischt, tödtet es Thiere in 8 bis 30 Minuten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Phosphorwasserstoffgas vermag die Verbrennung andrer Körper nicht zu unterhalten, ist aber selbst brennbar, obwohl es sich in reinem Zustande nicht von selbst an der Luft entzündet Seine Entzündungstemperatur liegt sehr niedrig, schon wenig über 100° entflammt es sich bei Luftzutritt und verbrennt zu Phosphorsäure, welche letztere, wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, sich in wirbelnden Ringen erhebt ($H_3 P + 4 O = H_3 PO_4$). Mengt man dem Phosphorwasserstoffgas eine Spur salpetrige Säure, oder Untersalpetersäure bei, so wird es sofort selbstentzündlich.

Die Flamme des Phosphorwasserstoffgases ist weiss, glänzend und namentlich von höchster Lichtintensität, wenn die Verbrennung in reinem Sauerstoff erfolgt. Die Verbrennung selbst verläuft in diesem Falle explosionsartig, blitzähnlich und oft unter Zerschmetterung der Gefässe. In der Regel bleibt ein kleiner Theil des Phosphors unverbrannt und kommt in der amorphen Modification, als rother Anflug, zur Ausscheidung. Höchst gefährliche, explosive Gemische bildet das Gas mit Luft oder Sauerstoff. Dieselben verpuffen nicht nur bei Annäherung einer Flamme mit äusserster Heftigkeit, sondern auch bei Ausdehnung, ja selbst bei normalem Druck explodiren sie nach Ablauf einiger Zeit freiwillig. 1 Vol. Phosphorwasserstoff bedarf zur vollständigen Verbrennung

2 Vol. Sauerstoff, doch lässt diese sich total nur erreichen, wenn man ein drittes indifferentes, einfach verdünnend wirkendes Gas beimengt.

Ist Phosphorwasserstoffgas stark mit Wasserdampf beladen, so erscheint seine Flamme grünlich. Daher kommt es, dass Wasserstoffgas, welches man aus phosphorhaltigem Zink entwickelte und welches demgemäss etwas Phosphorwasserstoff enthält, mit grüner Flamme brennt.

Durch den Inductionsfunkenstrom wird Phosphorwasserstoff in amorphen Phosphor und Wasserstoffgas zerlegt, welches letztere den $1\frac{1}{2}$fachen Raum einnimmt. Dieselbe Zerlegung bewirkt eine electrisch glühende Platinspirale, wobei das Platin sich in Phosphorplatin verwandelt. Beim Erhitzen für sich zerfällt das Gas in Wasserstoff und Phosphor, doch ist die Zersetzung keine vollständige.

In Berührung mit Chlorgas entflammt sich Phophorwasserstoff sofort und verbrennt mit grünweissem Lichte zu Chlorwasserstoff und Phosphorchlorid: $H_3 P + 8 Cl = 3 H Cl + P Cl_5$. Minder energisch wirken Brom und Jod; Brom bemächtigt sich in erster Linie des Wasserstoffs und macht Phosphor frei: $H_3 P + 3 Br = 3 H Br + P$, während Jod bei gelindem Erwärmen im Phosphorwasserstoffgase nach A. W. Hofmann weisse Krystalle von Jodphosphonium und Phosphorjodür liefert:

$$5 J + 4 H_3 P = 3 H_4 P J + P J_2.$$

Erhitzt man Schwefel in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas, so werden Schwefelwasserstoff und Schwefelphosphor gebildet.

Viele Metalle, wie Kalium, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, zersetzen den Phosphorwasserstoff in höherer Temperatur, indem sie sich mit dem Phosphor verbinden und das $1\frac{1}{2}$fache Volumen Wasserstoff übrig lassen. Erhitzte Metalloxyde geben mit Phosphorwasserstoff ebenfalls Phosphormetall, während Wasser gebildet wird. Ausserdem wirken andre Sauerstoffverbindungen in grosser Anzahl zersetzend auf Phosphorwasserstoff ein, indem sie selbst eine mehr oder minder weit gehende Reduction erleiden und ihr Sauerstoff entweder nur an den Wasserstoff übertritt, während Phosphor frei wird, oder indem die Oxydation sich auf beide Bestandtheile des Gases erstreckt. So wirken auf dieses concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, unterchlorige Säure, Arsensäure, ja selbst schweflige Säure, Stickoxyd und Stickoxydul zerlegend ein.

Manche Chlormetalle tauschen ihre Elemente ebenfalls mit denen des Phosphorwasserstoffs um, derart dass sich Chlorwasser-

stoff und Phosphormetall bilden. Das Volumen des Chlorwasserstoffs beträgt dann das dreifache von demjenigen des Phosphorwasserstoffgases.

Die Auflösungen mancher Schwermetallsalze, insbesondere diejenigen der Edelmetalle, zersetzen das Phosphorwasserstoffgas derart, dass Phosphormetall abgeschieden und die Säure des Salzes in Freiheit gesetzt wird: $3\ Cu\ SO_4 + 2\ H_3\ P = Cu_3\ P_2 + 3\ H_2\ SO_4$; oder dass reines Metall zur Abscheidung gelangt, während sich der Phosphor des Phosphorwasserstoffgases zu Phosphorsäure oxydirt: $8\ Ag\ NO_3 + H_3\ P + 4\ H_2\ O = 8\ Ag + 8\ H\ NO_3 + H_3\ PO_4$.

Löslichkeit. In Wasser ist der Phosphorwasserstoff wenig löslich. 1 Maass Wasser absorbirt ohngefähr 0,02 Maass desselben, doch ertheilt ihm diese geringe Menge schon den widerlichen Geruch des Gases und einen herben, faden Geschmack. Die wässrige Lösung giebt das Gas beim Erhitzen unverändert wieder ab, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, entwickelt sie Wasserstoff, während sich amorpher Phosphor ausscheidet. Auf gewisse Metallsalzlösungen wirkt sie in gleicher Weise ein, wie das Gas.

Kalilauge absorbirt das Phosphorwasserstoffgas nur höchst langsam und unvollkommen unter Bildung von etwas unterphosphorigsaurem Kalium. Von Chlorkalklösung wird es leicht und vollkommen aufgenommen unter totaler Oxydation. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt anfänglich das Phosphorwasserstoffgas ohne darauf einzuwirken und lässt es bei Verdünnung wieder entweichen; aber schon nach kurzer Aufbewahrung erleidet die Lösung Zersetzung, indem schweflige Säure entwickelt und Schwefel abgeschieden wird. Bei Anwendung von 60grädiger Schwefelsäure, die überhaupt nur geringe Mengen des Gases aufnimmt, erfolgt diese Zersetzung erst nach mehreren Tagen.

Die besten Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoffgas sind die Lösungen mancher Metalle, namentlich die des salpetersauren Silbers, in welcher es zunächst eine braune Färbung, sodann die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags hervorruft. Dieser Niederschlag besteht anfänglich aus Phosphorsilber, doch geht dieses, wenn das Silbernitrat vorwaltet, in grauweisses metallisches Silber über, während Phosphorsäure gebildet wird. Goldchlorid verhält sich der Silberlösung ähnlich; nicht so leicht vermag dagegen die Auflösung des schwefelsauren Kupfers den Phosphorwasserstoff zu zersetzen und noch weit langsamer erfolgt die Ausfällung von Bleilösungen durch denselben.

Durch Bleipapier lässt sich deshalb das Gas nicht nachweisen, sehr leicht dagegen durch einen mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen, der sofort die geringsten Mengen Phosphorwasserstoff verräth, indem er sich schwärzt. Hat man es also mit einem Gase zu thun, welches ohne Einwirkung auf Bleipapier und somit schwefelwasserstofffrei ist, dagegen aber einen mit Silberlösung befeuchteten Papierstreifen schwärzt, so steht anzunehmen, dass in demselben Phosphorwasserstoff enthalten ist (Vergl. indessen Arsen- und Antimonwasserstoff.) Erkennung.

Eine Silberlösung, auf welche Phosphorwasserstoff eingewirkt hatte, enthält dessen Phosphorgehalt in Gestalt von Phosphorsäure und der Nachweis dieser bildet das sicherste Erkennungsmittel für das ursprüngliche Vorhandensein gedachten Gases. Man entfernt den Silberüberschuss durch Chlorwasserstoffsäure und prüft das Filtrat mit einer Auflösung von Molybdänsäure, die man im Ueberschuss zusetzt. Die allmählige Ausscheidung eines dichten gelben Niederschlags, welche man durch gelindes Erwärmen auf nicht mehr als 40° befördern kann, zeigt die Gegenwart von Phosphorsäure an; einen zweiten Theil der Flüssigkeit kann man nach Zufügung von Ammoniak mit Magnesiasolution versetzen, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstehen müsste.

b. **Arsenwasserstoff.** H_3As.

Mol. Gew. 78; Vol. Gew. 39; Specif. Gew. 2,702; Litergewicht 3,4944; proc. Zusammensetzung: 95,69 G. Th. As, 4,31 G. Th. *H*; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_3As = {}^1/_2$ Vol. As + 3 Vol. H.

Farbloses Gas von widerlichem, ekeleregendem Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und äusserst giftig. In reinem Zustande eingeathmet, bewirkt es sofort den Tod, erregt aber auch schon bei sehr starker Verdünnung Schwindel, Uebelkeit und Erbrechen. Arsenwasserstoff ist coërcibel, doch bedarf es starken Druckes, bei gleichzeitiger Abkühlung auf — 30 bis 40°, um ihn zur Flüssigkeit zu verdichten. Eigenschaften.

Das Arsenwasserstoffgas unterhält die Verbrennung andrer Körper nicht, ist aber selbst brennbar und leicht entzündlich. Seine Flamme zeigt blauweisse Farbe und verbreitet einen starken Qualm von arseniger Säure: $2\,H_3As + 6\,O = 3\,H_2O = As_2O_3$. Zersetzungen und Umwandlungen.

Führt man den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in ungenügender Menge zu, oder kühlt man die Flamme durch Einhalten eines kalten Körpers, z. B eines Stücks Bisquitporzellan,

ab, so gelangt nur der Wasserstoff zur Verbrennung und das Arsen scheidet sich als glänzend schwarzbrauner Absatz ab (Arsenflecken). Mit Luft oder Sauerstoff gemengt und entzündet, verpufft das Arsenwasserstoffgas heftig. Dem Sauerstoff ähnlich verhält sich Chlor, nur wirkt es weit energischer ein und bemächtigt sich unter Feuererscheinung vorzugsweise des im Gase enthaltenen Wasserstoffs, während das Arsen als brauner Nebel zur Abscheidung gelangt. Nur bei Ueberschuss von Chlor wird auch dieses in Chlorid umgewandelt.

Weitaus schwächer wirken Brom und Jod bei gewöhnlicher Temperatur auf das Arsenwasserstoffgas ein; bringt man jedoch in einer U-förmig gekrümmten Röhre ein wenig Jod zur Verdampfung und leitet, während sie noch warm ist, Arsenwasserstoff hindurch, so bedeckt sich das Jodsublimat sofort mit einem gelben Saum, der allmählig eine Länge von 3 bis 4 cm. einnimmt und aus perlglänzenden Flitterchen besteht, welche die grösste Aehnlichkeit mit Jodoform haben. Das Jod verschwindet dabei vollständig.

Schwefel, im Arsenwasserstoffgase erhitzt, bildet damit Schwefelwassersoff, während sich erst Arsen, dann Schwefelarsen abscheidet; Phorphor liefert unter gleichen Verhältnissen Phosphorwasserstoff und Phosphorarsen. In ähnlicher Weise vermögen viele Metalle in höherer Temperatur dem Arsenwasserstoff seinen Arsengehalt zu entziehen, so z. B. Kupfer, welches schon beim gelinden Erhitzen lebhaft zerlegend einwirkt und Wasserstoff frei macht. Dagegen setzen sich Metalloxyde damit zu Arsenmetall und Wasser um. ($3\,Cu\,O + 2\,H_3\,As = Cu_3\,As_2 + 3\,H_2\,O$.)

Aber auch die Wärme allein schon genügt, um den Arsenwasserstoff in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen. Lässt man das Gas eine glühende Röhre passiren, so lagert sich das Arsen als schwarzer glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ab, während Wasserstoff entweicht. Wenn die Hitze hinlänglich stark war und man das entweichende Gas durch Baumwolle filtrirte, welche dabei mechanisch fortgerissenes Arsen zurückhält, so zeigt sich das Wasserstoffgas arsenfrei, ein Beweis, dass die Zersetzung vollständig ist. 2 Vol. Arsenwasserstoff liefern hierbei 3 Vol. Wasserstoff.

Da schon die geringsten Mengen Arsenwasserstoff ($^1/_{100}$ mg. arseniger Säure entsprechend) einen deutlich erkennbaren Arsenspiegel geben, so hat man auf dieses Verhalten ein äusserst scharfes Erkennungsverfahren für Arsen gegründet, welches u. A. bei criminellen Untersuchungen von hoher Wichtigkeit ist. (Marsh'sche Arsenprobe, s. Fresenius, qual. Analyse 188.)

Der Arsenspiegel lässt sich als solcher namentlich dadurch erkennen, dass man ihn durch Erhitzung leicht weiter treiben kann, ohne dass dabei Schmelzung eintritt. Erhitzt man ihn im Sauerstoffstrome, so verwandelt er sich in ein weisses, leicht flüchtiges, aus kleinem Octaëdern bestehendes Sublimat von arseniger Säure, während er durch Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur zu leichtflüchtigem, gelbem Schwefelarsen wird, welches durch Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur keinen Angriff erleidet.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf das Arsenwasserstoffgas allmählig zersetzend ein und concentrirte Salpetersäure vermag es zu oxydiren, wobei sich die Oxydation unter Abscheidung von Arsen zunächst auf den Wasserstoffgehalt erstreckt; aber schon bei mässiger Verdünnung dieser Säuren hört ihre Wirkung auf, wie denn auch Alkalien im festen oder gelösten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande sind, das Gas zu zersetzen. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich Arsenwasserstoff dem Phosporwasserstoff ähnlich und namentlich sind es auch hier die Lösungen der Edelmetalle, insbesondere das salpetersaure Silber, welche dadurch metallisch gefällt werden, während arsenige Säure in Lösung geht: $12\,AgNO_3 + 2\,H_3As + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag$.

Von Wasser wird das Arsenwasserstoffgas so gut wie nicht aufgenommen und Säuren, wie Alkalien, selbst concentrirte Kalilauge, sind ebenfalls ohne bemerkenswerthe Einwirkung auf dasselbe. Das beste Absorptionsmittel ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber; sie nimmt das Gas unter Zersetzung rasch und vollständig auf. Löslichkeit.

Der Niederschlag, welcher durch Arsenwasserstoff in einer Silberlösung gebildet wird, ist arsenfreies metallisches Silber, erscheint grau bis schwarzgrau und giebt nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, wodurch die anhaftende arsenige Säure entfernt wird, vor dem Löthrohr ein ductiles Silberkorn. In Salpetersäure löst er sich klar auf. In dem vom Silberüberschuss befreiten Filtrat findet sich arsenige Säure und es giebt dasselbe deshalb mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen. Erkennung.

Ein mit Silbernitrat getränkter Papierstreifen schwärzt sich in einer Atmosphäre von Arsenwasserstoff sofort, Bleipapier dagegen bleibt unverändert.

Ausserdem ist Arsenwasserstoff leicht erkennbar an seiner Zersetzbarkeit in der Hitze. Beim Passiren einer glühenden Glasröhre giebt er den characteristischen Arsenspiegel, bei Abkühlung seiner Flamme dagegen bilden sich Arsenflecken, die sich von den Antimonflecken nicht allein durch ihr Ansehen, sondern auch dadurch unterscheiden, dass sie beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sofort verschwinden.

c. **Antimonwasserstoff.** H_3Sb.

Mol. Gew. 125; Vol. Gew. 62,5 (?); Spec. Gew. 4,3287 (ber.); Litergewicht 5,6000 g. (ber.); proc. Zusammensetzung: 97,60 G. Th. Sb, 2,40 G. Th. H (?); volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_3Sb = 3 Vol. H + $^1/_2$ Vol. Sb. (?).

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Antimonwasserstoffs konnten bis jetzt nicht genau ermittelt werden, da es noch nicht gelungen ist, ihn vollkommen rein darzustellen. Er bildet ein farbloses und geruchloses, oder jedenfalls schwachriechendes Gas, welches keine Einwirkung auf Pflanzenfarben zeigt und noch nicht verdichtet worden ist.

Zersetzungen und Umwandlungen

Antimonwasserstoff lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit grünlicher qualmender Flamme zu Wasser und einem weissen Rauch von antimoniger Säure: $2H_3Sb + 6O = 3H_2O + Sb_2O_3$. Hält man in die Flamme einen kalten Gegenstand, z. B. ein Stück unglasirtes Porzellan, so setzt sich darauf in Folge unvollkommener, sich namentlich auf den Wasserstoff erstreckender Verbrennung, ein sammetschwarzer, bis graphitfarbener Beschlag von Antimon ab (Antimonflecken).

Mit Sauerstoff und Chlor bildet das Gas explosive Gemische.

Der Antimonwasserstoff ist ein leicht zersetzbares Gas. Bewahrt man dasselbe, durch Wasser abgesperrt, einige Tage auf, so scheidet sich daraus Antimon ab, welches sich theils an die Gefässwandungen ansetzt, theils im Sperrwasser ablagert, wodurch dieses sich braun färbt. Die Zersetzung wird verlangsamt, wenn dem Gase freier Wasserstoff beigemengt ist; unter Einwirkung des Sonnenlichtes scheint sie schneller zu verlaufen, wie im dunklen Raume.

Leitet man das Gas durch eine glühende Röhre, so zerfällt es ohne Volumenveränderung (?) in Wasserstoffgas und Antimon, welches letztere sich als glänzender Spiegel (Antimonspiegel) an der erhitzten Stelle, oder gleich dahinter absetzt und sich nur schwer

weiter treiben lässt. Erhitzt man denselben, so verwandelt er sich in eine Menge kleiner geschmolzener Antimonkügelchen. Nimmt man dagegen die Erhitzung in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas vor, so bildet sich schwerflüchtiges Schwefelantimon als orangerothes oder schwarzes Sublimat. Dieses wieder wird in farbloses, leichtflüchtiges Antimonchlorür umgewandelt, sobald man es bei gewöhnlicher Temperatur einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas aussetzt. Wenn man das Antimonwasserstoffgas durch eine Röhre führt, in welche man einen Jodkrystall gebracht hatte, so entsteht beim gelinden Erwärmen des letzteren ein orangegelber oder brauner Ring von Jodantimon.

Concentrirte Salpetersäure wirkt oxydirend auf Antimonwasserstoff ein, unter Bildung von Antimonsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Gas unter Abscheidung von Antimon und ebenso wirkt Kalilauge von 1,25 sp. G., doch erfolgt letztgedachte Zersetzung nur langsam. Lässt man das Gas durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre gehen, so überziehen sich diese mit einer metallglänzenden Schicht von Antimon, doch erfolgt hierbei die Zerlegung des Gases um so langsamer und unvollständiger, je mehr es durch andere Gase verdünnt ist.

In den Lösungen vieler Metallsalze bewirkt Antimonwasserstoff eine Fällung von Antimonmetall. Namentlich sind es die Lösungen der Edelmetalle und unter diesen wieder besonders diejenige des salpetersauren Silbers, welche eine derartige Umsetzung veranlassen: $3\,AgNO_3 + H_3Sb = Ag_3Sb + 3\,HNO_3$.

Von Wasser und Alkohol wird das Gas nicht, oder doch in ganz unwesentlicher Menge aufgenommen. Ein gutes Absorptionsmittel ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber, welche damit den erwähnten Niederschlag von Antimonsilber bildet. Die Lösungen des Gold's und Platin's absorbiren es ebenfalls, unvollkommen wird es dagegen von denjenigen des Blei's und Kupfer's aufgenommen. Kalilauge absorbirt Antimonwasserstoff langsam, alkoholische etwas schneller und die Lösung färbt sich dabei braun, indem sich allmählig metallisches Antimon daraus abscheidet. Löslichkeit.

Die Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs in der Hitze unter Bildung eines Antimonspiegels und die beschriebenen Eigenschaften des letzteren geben gute Erkennungsmittel für dieses Gas ab. Ebenso verräth es sich durch die Antimonflecken, die bei Abkühlung seiner Flamme entstehen und die sich u. A. von den Arsenflecken dadurch unterscheiden, dass sie durch eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium nur langsam zum Ver- Erkennung.

schwinden gebracht werden können. Bleipapier wird dadurch nicht, ein mit Silberlösung getränkter Papierstreifen jedoch sofort geschwärzt und ausserdem verräth sich das Antimonwasserstoffgas durch den schwarzen Niederschlag, den es in Silbernitratlösung erzeugt. Vor dem Löthrohr auf Kohle behandelt, giebt dieser ein sprödes Antimonsilberkorn, welches weissen Rauch ausstösst und einen weissen Antimonbeschlag liefert; kocht man den frischgefällten Niederschlag mit Weinsäure aus und filtrirt, so findet sich das Antimon in der Flüssigkeit, die nun bei Zusatz von Schwefelwasserstoff den characteristischen orangefarbenen Niederschlag des Schwefelantimons giebt.

Vierte Gruppe.

Sauerstoff. O.

At. Gew. 16 Mol. Gew. 32; Vol. Gew. 16; Spec. Gew. 1,1056; Litergewicht 1,4336 g.

Eigenschaften.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches keine Wirkung auf Pflanzenfarben zeigt und bei den niedrigsten Temperaturgraden und unter einem Druck von 1354 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden kann. Nach gewöhnlichen Begriffen selbst nicht brennbar, vermag der Sauerstoff die Verbrennung vieler Körper zu unterhalten, indem er sich mit denselben oder ihren Bestandtheilen chemisch vereinigt. Man nennt den Act der Verbindung des Sauerstoffs mit einem andren Stoffe Oxydation und sobald derselbe, ausser von Wärme auch von Lichtentwicklung begleitet ist, sich also Feuererscheinung zeigt, Verbrennung oder Combustion.

Sämmtliche Elemente, mit Ausnahme des Fluors, gehen Verbindungen mit dem Sauerstoff ein; manche vermögen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, während bei anderen die Vereinigung erst beim Erhitzen eingeleitet wird; Licht, Electricität, Compression oder Ausdehnung, die Gegenwart dritter Körper, namentlich diejenige der sogenannten Contactsubstanzen, vermögen die Oxydation in vielen Fällen ebenfalls zu veranlassen oder zu befördern.

Mit brennbaren Gasen oder Dämpfen bildet der Sauerstoff Gemenge, welche bei Annäherung einer Flamme oder beim Durchschlagen electrischer Funken explodiren.

Nicht jeder Oxydationsprocess ist von Lichtentwicklung begleitet, unter allen Umständen aber wird dabei Wärme frei und zwar ist die Wärmemenge, welche ein und derselbe oxydirbare Stoff bei seiner Verbindung mit einer bestimmten Menge Sauerstoff entwickelt, gleich gross, mag nun die Oxydation schnell oder langsam erfolgen.

Gleich der Verbrennung unterhält der Sauerstoff auch die Athmung und bildet, mit seinem vierfachen Volumen Stickstoff verdünnt, als atmosphärische Luft das unentbehrliche Respirationsmittel für alle animalischen Geschöpfe. In reinem Zustande eingeathmet, greift er die Lungen heftig an, bewirkt Entzündung der Respirationsorgane und hat endlich den Tod zur Folge.

In Wasser ist der Sauerstoff wenig löslich. Ein Maass absorbirt bei $t^0 = 0{,}04115 - 0{,}0010899\ t + 0{,}000022563\ t^2$ Sauerstoff (Bunsen und Pauli) also bei $20^0 = 0{,}028377$ Maass, dagegen nimmt ein Maass Weingeist bei allen Temperaturen zwischen 0 und $24^0 = 0{,}28397$ Maass auf (Carius). Löslichkeit.

Geschmolzene Metalle absorbiren ebenfalls Sauerstoff. So nimmt nach Levol Silber in flüssigem Zustande ohngefähr sein zehnfaches Volumen Sauerstoff auf und entwickelt ihn beim Zusatz von Gold unter Aufschäumen; ebenso giebt es ihn beim blossen Erstarren wieder ab, wobei die erstarrte Oberfläche mit Heftigkeit vom Gase durchbrochen und zu Kugeln und Auswüchsen aufgetrieben wird (Spratzen des Silbers). Lässt man das bei Sauerstoffzutritt geschmolzene Silber in Wasser tropfen, so entwickelt jeder Tropfen grosse Blasen Sauerstoffgas. Auch Platin scheint im flüssigen Zustande Sauerstoff zu absorbiren, wenigstens zeigt es die Erscheinung des Spratzens. Kobalt und Nickel nehmen beim Schmelzen ebenfalls Sauerstoff auf und geben denselben im Momente des Erstarrens unter Aufschäumen wieder ab. Deshalb lassen sich diese Metalle schwierig dicht giessen. Führt man aber den flüssigen Strahl derselben durch eine Petroleumflamme, so füllen sie die Formen ziemlich gut und dicht aus. Nickel, auf einem Kalkheerde vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, geräth bei Zuführung von überschüssigem Sauerstoff in lebhaftes, blankes Treiben; schliesst man hierauf beide Gashähne ab, so bläht es sich mit zischendem Geräusch unter Gasentwickelung auf, mindert man dagegen die Sauerstoffzufuhr allmählig, so dass zuletzt vorwaltend Wasserstoff auf das flüssige Nickel wirkt, so erstarrt es ruhig, jedenfalls weil es den aufgenommenen Sauerstoff vor dem Festwerden an den Wasserstoff abgegeben hat.

Als eigentliche Absorptionsflüssigkeiten für Sauerstoffgas lassen sich mehrere oxydable Lösungen verwenden Mit Lebhaftigkeit wird dasselbe von einer Auflösung von Pyrogallussäure aufgenommen, welche man durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht hatte. Nach Döbereiner absorbirt 1 g. Pyrogallussäure 0,38 g. = 260 cc. Sauerstoff, wobei sich die Lösung tief braun färbt.

Andre, jedoch minder rasch wirkende, oder weniger bequem zu handhabende Absorptionsmittel sind die Lösung des hydroschwefligsauren Natriums, welche man durch Schütteln einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Zinkspähnen erhält, ferner die Lösungen des Kupferchlorürs, insbesondere die ammoniakalische; die Lösung des Indigweiss, nach Böttger bequem zu erhalten durch Kochen von feingepulvertem Indigo mit Zinnoxydulnatron, wie sich denn endlich auch das frisch gefällte Eisenoxydul unter Umständen zur Absorption des Sauerstoffgases eignet, wobei dasselbe in rostfarbenes Eisenhydroxyd übergeht.

Erkennung. Das gewöhnlichste Erkennungsmittel für Sauerstoff beruht auf seiner Fähigkeit, einen glimmenden Spahn augenblicklich zur glänzenden Flamme zu entfachen. Lässt man Sauerstoff zu Stickoxyd treten, so färbt sich dieses Gas sogleich braun, indem sich Untersalpetersäure bildet. Eine durch Zinnoxydulnatron oder hydroschwefligsaures Natrium eben entfärbte Indigolösung wird bei Berührung mit Sauerstoff wieder blau. Schmilzt man an einen Draht oder einen Glasstab eine Phosphorkugel an, befeuchtet sie mit Wasser und senkt sie in Sauerstoff ein, so umgiebt sie sich mit weissen Nebeln von phosphoriger Säure, die langsam niedersinken. In sauerstoffhaltigen Gasgemischen beobachtet man dieselbe Erscheinung, jedoch nur dann, wenn ihr Sauerstoffgehalt mindestens 5 Vol. Proc. beträgt. Ist derselbe geringer, so lassen sich die Nebel nicht mehr mit Sicherheit wahrnehmen. Da der Sauerstoff in Berührung mit feuchtem Phosphor ozonisirt wird, so erlangt er dadurch die Eigenschaft, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und auf diese Weise gelingt es, ziemlich geringe Mengen Sauerstoff in einem Gasgemisch nachzuweisen, wenn man nur Sorge trägt, es mehrere Stunden mit dem Reagenspapiere in Berührung zu lassen. Sobald aber in dem zu untersuchenden Gemenge ein oxydables (brennbares) Gas enthalten ist, tritt auch bei langer Einwirkung des Phosphors keine Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers ein, jedenfalls, weil das gebildete Ozon im Entstehungs-

momente zur Oxydation des brennbaren Gasbestandtheiles verwendet wird.

Mit äusserster Schärfe und unter allen Verhältnissen lässt sich freier Sauerstoff nachweisen, wenn man in das zu untersuchende Gasgemenge einen Streifen Manganchlorürpapier bringt und ihn sodann mit Kalilauge tränkt. Das auf der Papierfaser ausgeschiedene Manganhydroxydul bleibt bei Abwesenheit von Sauerstoff völlig unverändert, war dieser aber vorhanden, so beginnt es, sich nach einigen Minuten zu bräunen und färbt sich nach und nach fast schwarz.

Fünfte Gruppe.

Kohlenoxyd. CO.

Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,9702; Litergewicht 1,2514 g.; proc. Zusammensetzung: 42,86 G. Th. C, 57,14 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. CO = 1 Vol. C + 1 Vol. O.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxyd bildet ein farbloses und geschmackloses Gas von eigenthümlichem, aber schwachem Geruch, welches auf Pflanzenfarben ohne Wirkung ist und bei einem Druck von 2790 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Es wirkt eingeathmet, wie ein narcotisches Gift, indem es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und letzterem eine hellrothe Farbe ertheilt. Selbst bei ziemlicher Verdünnung hat es Schwindel, Ohnmacht und zuletzt den Tod zur Folge. Diess ist beachtenswerth, zumal das Kohlenoxyd, ähnlich dem Wasserstoff, im Stande ist, manche Metalle in der Glühhitze zu durchdringen; so enthält nach H. St. Claire Deville die zwischen den Wänden eines auf dunkle bis helle Rothgluth geheizten eisernen Ofens und eines denselben umgebenden eisernen Mantels circulirende Luft bis zu 0,132 p. C. Kohlenoxydgas.

Zersetzungen und Umwandlungen.

In lebhafter Glühhitze, oder unter der Einwirkung des electrischen Funkens zerfällt das Kohlenoxyd langsam in Kohlensäure und Kohlenstoff ($2\,CO = CO_2 + C$), doch lässt sich seine vollkommene Zersetzung nur dann erreichen, wenn man die Kohlensäure in dem Maasse, als sie sich bildet, durch ein Absorptionsmittel wegnimmt.

Kohlenoxydgas unterhält die Verbrennung andrer Stoffe nicht, ist aber selbst leicht entzündlich und verbrennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure: $CO + O = CO_2$. Mit Sauerstoff oder Luft giebt es schwach explosive Gasgemische, die schon durch rothglühenden Eisendraht oder rothglühende Kohle zur Entflammung gebracht werden, sobald beide Gase im richtigen Verhältniss stehen. Das Kohlenoxyd muss wenigstens $^1/_5$, Sauerstoff wenigstens $^1/_{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung erfolgen soll. Platinschwamm bewirkt die Vereinigung beider Gase in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, Platinmohr erglüht in dem Gemisch und bewirkt sofort die Entflammung. Durch den electrischen Funken wird die Entzündung natürlich ebenfalls herbeigeführt. 2 Vol. Kohlenoxyd erfordern zur vollständigen Verbrennung 1 Vol. Sauerstoff und geben damit 2 Vol. Kohlensäure.

Ein Gemenge von Kohlenoxyd und gasförmigem Schwefel durch eine schwachglühende Röhre geleitet, vereinigt sich direct zu Kohlenoxysulfid ($CO + S = COS$), doch ist die Verbindung gewöhnlich keine vollkommene und jedenfalls ist sie ganz von der Temperatur abhängig, da das Product derselben in höheren Hitzgraden wieder zerlegt wird.

Mit Chlor tritt das Kohlenoxyd unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu Kohlenoxychlorid, Phosgen, zusammen: $CO + 2Cl = COCl_2$; die Vereinigung lässt sich nach Schützenberger auch bewirken, indem man das Gemenge beider Gase über auf 400° erhitzten Platinschwamm leitet.

Manche Metalle, wie Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, nach Stammer selbst Eisen, scheiden in der Glühhitze aus Kohlenoxyd Kohlenstoff ab, sich selbst in Oxyde verwandelnd. In niedriger Temperatur, bei etwa 80°, bewirkt Kalium keine Reduction, sondern es verbindet sich langsam mit dem Kohlenoxyd zu explosivem Kohlenoxydkalium; in höherer Temperatur dagegen entzündet es sich im Gase und macht dessen Kohlenstoffgehalt frei. Eben so kräftig, jedoch unter minder heftiger Reaction, wirken Natrium und Magnesium, doch erfolgt in allen Fällen die Zersetzung viel zu langsam, als dass sie ein Mittel abgeben könnte, das Kohlenoxyd der Mischung mit andren Gasen zu entziehen. ($Mg + CO = MgO + C$). Erhitztes Thallium ist ohne Wirkung.

Lässt man Kohlenoxyd auf erhitzte Metalloxyde einwirken, so erleiden viele derselben eine Reduction zu Metall, so z. B.

Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Nikeloxyd ($PbO + CO = Pb + CO_2$); andre werden in niedrigere Oxydationsstufen umgewandelt, wie Manganoxyd ($Mn_2O_3 + CO = 2\,MnO + CO_2$) und in allen Fällen bildet sich hierbei Kohlensäure. Schmelzendes Kaliumhydroxyd absorbirt darübergeleitetes Kohlenoxyd höchst allmählig unter Bildung von ameisensaurem Kalium ($KHO + CO = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\} O$) und ebenso, aber noch langsamer, wirkt Kaliumalkoholat.

Mehrere Schwefelmetalle bilden beim Erhitzen im Kohlenoxydstrome Kohlenoxysulfid. So das Schwefelsilber, welches dabei in Metall übergeht: $Ag_2S + CO = 2\,Ag + COS$; das Eisendisulfid (Schwefelkies), welches zu einfach Schwefeleisen wird: $FeS_2 + CO = FeS + COS$; das Schwefelmagnesium, welches damit ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle giebt: $MgS + 2\,CO = MgO + C + COS$. (F. Reichel.) Leitet man Kohlenoxydgas über glühendes mehrfach Schwefelnatrium, so wird dieses zu einfach Schwefelnatrium reducirt, während Kohlenoxysulfid entweicht. Mengt man dem Polysulfid eine starke feuerbeständige Basis, z. B. gebrannten Kalk, bei, so vermag diese das Kohlenoxysulfid in dem Maasse, als es sich bildet, aufzunehmen. Hieraus erklärt sich die merkwürdige Thatsache, dass derartige Mischungen, in denen man den Kalk auch durch Bariumoxyd, Bariumhydroxyd, Natriumhydroxyd u. A. m. ersetzen kann, im glühenden Zustande das Kohlenoxyd vollkommen zu absorbiren vermögen, wenn es im langsamen Strome eine längere Schicht derselben passirt. Die Reaction lässt sich am besten durch zwei Gleichungen veranschaulichen:

$$Na_2S_5 + 4\,CO = Na_2S + 4\,COS$$

und

$$4\,COS + 8\,CaO = 4\,CaS + 4\,CaCO_3;$$

der Gesammtvorgang aber würde sein:

$$Na_2S_5 + 8\,CaO + 4\,CO = Na_2S + 4\,CaS + 4\,CaCO_2.$$

Wäre es nicht möglich, dass ein ähnlicher Vorgang bei der Ueberführung des Glaubersalzes in Rohsoda stattfände und liegt nicht überhaupt die Vermuthung nahe, dass das bis jetzt völlig unbeachtet gebliebene Kohlenoxysulfid bei manchen unserer Glüh- und Schmelzprocesse, soweit sie auf einer Wechselwirkung zwischen Schwefelmetallen und Kohlenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit starker Basen beruhen, eine hervorragende, wenn auch nur vorübergehende Rolle spiele?

Es möge noch hinzugefügt werden, dass auch gebrannter und mit geschmolzenem sulfocyansaurem Kalium getränkter Kalk in

der Glühhitze das Kohlenoxyd zu absorbiren vermag, jedoch nur dann vollständig, wenn man es in sehr langsamem Strome darüberleitet ($K(CN)S + 2CaO + CO = K(CN) + CaS + CaCO_3$).

Chlormetallen vermag das Kohlenoxyd in höherer Temperatur den Chlorgehalt nicht zu entziehen, entgegen der Angabe von Göbel, nach welcher hierbei Phosgen entstehen sollte und die durch Stammer widerlegt worden ist.

Viele schwefelsaure Salze werden in höherer Temperatur durch Kohlenoxyd in Schwefelmetall umgewandelt, während Kohlensäure entsteht. Schwefelsaures Natrium scheint jedoch schwierig, schwefelsaures Magnesium gar nicht reducirt zu werden; die Sulfate des Silbers und Kupfers gehen unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxysulfid in Metall über ($CuSO_4 + 5CO = Cu + 4CO_2 + COS$ (?)), die Sulfate des Eisen's und Blei's liefern ein Gemenge von Metall und Schwefelmetall ($2PbSO_4 + 9CO = Pb + PbS + 8CO_2 + COS$ (?)), schwefelsaures Mangan und Zink dagegen Oxysulfide ($2ZnSO_4 + 8CO = ZnO, ZnS + 7CO_2 + COS$ (?)).

Natriumamid, in Kohlenoxyd erhitzt, giebt Cyannatrium und Wasser: $NaH_2N + CO = Na(CN) + H_2O$ (Beilstein und Geuther); beim heftigem Glühen von Stickstoffmagnesium in einem Strome von Kohlenoxydgas erfolgt eine Umsetzung derart, dass sich Magnesiumoxyd, Cyan und Kohlenstoff bilden: $Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + 2CN + C$. (Briegleb und Geuther.)

Auch die Auflösungen mancher Metallsalze werden durch Kohlenoxyd reducirt. Aus Goldchlorid wird beim Einleiten des Gases allmählig Gold gefällt, während Kohlensäure entweicht ($2AuCl_3 + 3H_2O + 3CO = 2Au + 6HCl + 3CO_2$); Platinlösungen werden fast nicht verändert und nur bei langer Einwirkung scheidet sich daraus Platin ab, dagegen fällt Kohlenoxyd aus Palladiumlösungen namentlich beim Erwärmen leicht und rasch alles Palladium in Gestalt eines schwarzen Pulvers.

Löslichkeit. In Wasser ist das Kohlenoxyd wenig löslich. Der Absorptionscoëfficient beträgt nach Bunsen und Pauli für 1 Vol. Wasser von $t^0 = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2$ Vol. Kohlenoxyd, also bei $20^0 = 0{,}02311$ Vol.; etwas grösser ist das Lösungsvermögen des Alkohols, von dem 1 Vol. zwischen 0^0 und 25^0 gleichbleibend 0,20443 Vol. aufnimmt. (Carius).

Manche Metalle vermögen in höherer Temperatur Kohlenoxyd in geringer Menge aufzunehmen und geben es beim Glühen im Vacuum wieder ab. So absorbirt Eisen in dunkler Rothgluth 4,15 Vol. des Gases, gefrittetes Silber 0,15 Vol., dünngewalztes

Gold 0,25 Vol. des Gases, auch schmelzendes Kupfer soll nach Caron etwas Kohlenoxyd aufnehmen und es beim Erkalten wieder entlassen.

Eigentliche Absorptionsmittel für Kohlenoxyd existiren wenige. Platinchlorür vereinigt sich mit demselben beim gelinden Erhitzen zu mehreren sublimirbaren Verbindungen, die sich jedoch leicht zersetzen und mit Wasser sofort unter Ausscheidung von Platinmohr zerfallen (Schützenberger). Durch Aetzkalien, sowie auch durch Barium- und Calciumhydroxyd, soll das Kohlenoxyd in Gegenwart von Wasser, oder besser noch von Aether, Aethyl- oder Methylalkohol, unter Bildung von ameisensauren Salzen absorbirt werden (Berthelot), jedenfalls aber erfolgt die Aufnahme höchst langsam.

Das beste Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas ist eine Auflösung von Kupferchlorür, welche je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene Mengen dieses Gases aufzunehmen vermag und zwar steht die absorbirte Quantität Kohlenoxyd in bestimmtem, sich gleichbleibenden Verhältniss zu der Menge des in der Lösung enthaltenen Kupferchlorürs, derart, dass auf 1 Mol. $Cu_2 Cl_2$ jederzeit annähernd 1 Mol. CO kommt. Man darf deshalb annehmen, dass sich hierbei eine feste chemische Verbindung bildet, dieselbe, welche sich in Gestalt weisser, perlglänzender, oft prächtig schillernder Krystallblätter ausscheidet, wenn man eine gesättigte Auflösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure hinreichend lange mit Kohlenoxydgas behandelt. (Berthelot's Verbindung.)

Nach Versuchen von F. Reichel absorbiren verschiedene Lösungsmittel für Kupferchlorür, die durchweg bei mittler Temperatur mit dem Salze gesättigt worden waren, folgende Kohlenoxydmengen:

Lösung in	100 G. Th. Lösung enthalten $Cu_2 Cl_2$ G. Th.	100 G. Th. Lösung absorbiren CO. G. Th.	100 Vol. Lösung absorbiren CO. Vol.	Molekularverhältniss. Cu_2Cl_2 : CO.
Chlorwasserstoffsäure v. 1,20 Sp. G.	23,83.	3,484.	3886.	1 : 1,03.
desgl. „ 1,15 „ „	17,20.	2,080.	2124.	1 : 0,85.
desgl. „ 1,10 „ „	12,82.	1,571.	1490.	1 : 0,87.
Ammoniak „ 0,955 „ „	10,66.	1,671.	1480.	1 : 1,10.
Chlornatriumlösung, gesättigt . . .	5,13.	0,580.	577.	1 : 0,80.
Chlorkaliumlösung, „ . . .	3,23.	0,400.	392.	1 : 0,87.
Unterschwefligsaures Natrium gesättigt	8,91.	0.	0.	1 : 0.

Berücksichtigt man die Veränderlichkeit der Kupferchlorürlösungen im Allgemeinen und den Umstand, dass mehrere der bei den vorstehenden Versuchen angewendeten Flüssigkeiten wiederholt mit Luft in Berührung gekommen waren, was die theilweise Bildung von indifferentem Kupferchlorid zur Folge haben musste[1]), so lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass 1 Mol. vorhandenes Kupferchlorür durchweg 1 Mol. Kohlenoxyd absorbirt hatte und die Berthelot'sche Verbindung somit in allen Fällen gebildet worden war. Nur die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natrium macht eine Ausnahme; sie absorbirt überhaupt kein Kohlenoxyd, jedenfalls weil sie nicht Kupferchlorür, sondern unterschwefligsaures Kupferoxydul enthält.

Es scheint aus den vorstehenden Beobachtungen hervorzugehen, dass das Kupferchlorür, sobald es sich in Lösung befindet, das Kohlenoxyd in gleicher Weise und in gleichem molekularem Verhältniss direct aufzunehmen vermag, wie das Chlor oder den Sauerstoff und dass die Berthelot'sche Verbindung aufgefasst werden kann als ein Kupferchlorid, in welchem die Hälfte des Chlors durch Carbonyl ersetzt worden ist, oder als ein Kupferoxychlorid, in welchem dieses Radical die Stelle des Sauerstoffs eingenommen hat:

$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$;	$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ O'' \end{matrix} \right.$;	$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ CO'' \end{matrix} \right.$;
Kupferchlorid; (verdoppelte Formel.)	Kupferoxychlorid;	Berthelot's Verbindung.

Die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure kann mit viel Wasser verdünnt werden, ohne dass sich Kupferchlorür abscheidet, doch hält sie im Allgemeinen das Kohlenoxyd ziemlich lose gebunden und lässt es beim Erwärmen oder im Vacuum wieder entweichen. Auch Gase, die man in andauerndem Strome durch die Flüssigkeit führt, vermögen einen Theil des gelösten Kohlenoxyds mechanisch mit sich fortzureissen und daher kommt es, dass Kohlenoxyd in durch irgend welche Gasarten verdünntem Zustande weit schwieriger von der Kupferchlorürlösung absorbirt wird, wie im reinen.

Kaliumhydroxyd giebt in Kohlenoxydlösungen einen anfänglich gelben, jedoch sogleich schwarz werdenden Niederschlag, welcher

[1]) Die Versuche hatten nicht eigentlich wissenschaftlichen, sondern mehr practischen Zweck und sollten dazu dienen, die beste Absorptionsflüssigkeit für Kohlenoxydgas ausfindig zu machen.

zuletzt aus metallischem Kupfer in feinster Zertheilung besteht; dabei entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure:

$$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ CO \end{matrix} \right. + 2\,KHO = 2\,Cu + 2\,K\,Cl + H_2\,O + CO_2.$$

Verdünnt man die kohlenoxydhaltige Kupferchlorürlösung mit Wasser und fügt ihr sodann Palladiumchlorür zu, so scheidet sich augenblicklich blauschwarzes feinzertheiltes Palladium ab:

$$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ CO \end{matrix} \right. + Pd\,Cl_2 + H_2\,O = Cu_2\,Cl_2 + Pd + 2\,H\,Cl + CO_2.$$

In reinem Zustande verräth sich das Kohlenoxyd durch seine Brennbarkeit, die blaue Farbe seiner Flamme und die Beschaffenheit seiner Verbrennungsproducte. Die Flamme des Kohlenoxyds giebt keinen Wasserbeschlag, bildet mit Ammoniak keine Nebel, trübt aber augenblicklich Barytwasser. Erkennung.

Hat man das Kohlenoxyd in Lösung, so lässt es sich durch die Palladiumreaction auf das Schärfste nachweisen. Man verdünnt eine Probe der Flüssigkeit und fügt einen Tropfen Natriumpalladiumchlorür zu; es entstehen dann sofort dunkle Wolken oder ein schwarzer Niederschlag von metallischem Palladium. Bei längerem Stehen unter Luftzutritt löst sich das ausgeschiedene Palladium allmählig wieder auf.

Sechste Gruppe.

Stickoxyd. NO.

Mol. Gew. 30; Vol. Gew. 15; Spec. Gew. 1,039; Litergewicht 1,3440 g. proc. Zusammensetzung: 46,67 G. Th. N, 53,33 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. NO = 1 Vol. N + 1 Vol. O.

Das Stickoxyd (eigentlich Stickstoffoxyd) ist ein farbloses Gas, dessen Geschmack und Geruch nicht wahrgenommen werden können, weil es sich in Berührung mit Luft sofort oxydirt. Es besitzt neutrale Reaction und anscheinend Permanenz, wenigstens verdichtet es sich bei Abkühlung auf -110^0 bei einem gleichzeitigen Druck von 50 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit. Eigenschaften.

Das Stickoxydgas ist nicht eigentlich brennbar, wohl aber im höchsten Grade oxydabel und vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Feuererscheinung mit dem Sauerstoff zu Untersalpetersäure ($NO + O = NO_2$), die dann in Gestalt von gelbrothen Zersetzungen und Umwandlungen.

Dämpfen auftritt. Die Bildung von Untersalpetersäure erfolgt, sobald Wasser und Basen abwesend sind, jederzeit, mag der Sauerstoff in ungenügendem Maasse, oder im Ueberschuss zutreten; wirkt gleichzeitig Wasser in hinreichender Menge ein, so vermag die Oxydation bis zur Bildung von Salpetersäure vorzuschreiten, ja nach Lampadius bewirkt Sauerstoff, den man durch Wasser von 52° abgesperrt hat, die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure unter schwacher Verpuffung. Nach Fischer entsteht dabei, neben Salpetersäure, stets etwas salpetrige Säure. Lässt man ein Gemenge von Sauerstoff mit sehr überschüssigem Stickoxyd auf Kalilauge wirken, so entsteht salpetrigsaures Salz, indem beide Gase im Volumverhältniss von 1 : 4 zusammentreten. Auch beim Passiren eines erhitzten Rohres vereinigen sich Sauerstoff und überschüssiges Stickoxyd zu salpetriger Säure (Hasenbach.)

Beim Erhitzen für sich, z. B. beim fortgesetzten Electrisiren oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes mit Platindraht gefülltes Rohr, zerfällt das Stickoxyd in Stickstoff und Untersalpetersäure ($2\,NO = N + NO_2$), ist gleichzeitig Wasser vorhanden, so entstehen Stickstoff und Salpetersäure ($5\,NO + H_2O = 3\,N + 2\,HNO_3$.) Obwohl selbst höchst oxydabel, vermag das Stickoxyd doch auch an manche Körper Sauerstoff abzugeben und selbst die Verbrennung einiger zu unterhalten. Die Sauerstoffabgabe ist entweder eine vollkommene oder nur eine theilweise, in welch' letzterem Falle das Stickoxyd zu Stickoxydul reducirt wird. Eine entzündete Kerze, brennender Schwefel, schwach brennender Phosphor verlöschen im Stickoxydgase, lebhaft brennender Phosphor jedoch fährt fast mit derselben Intensität darin zu brennen fort, wie im Sauerstoff und glimmende Kohle erglüht darin lebhafter, als in der Luft. Leitet man das Stickoxydgas durch eine Schicht glühender Kohle, so bildet ein Volumen desselben ½ Vol. Stickstoff und ½ Vol. Kohlensäure ($2\,NO + C = 2\,N + CO_2$). Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff verpufft nicht durch den electrischen Funken, brennt aber bei Annäherung einer Flamme mit weissem Lichte ab, wobei es unentschieden ist, ob nicht etwa der zutretende atmosphärische Sauerstoff die Verbrennung bewirkt, was um so wahrscheinlicher ist, als eine Wasserstoffflamme im reinen Stickoxydgase verlöscht. Lässt man auf das Gasgemenge Platinschwamm einwirken, so verwandelt es sich in Wasser und Ammoniak und wenn man hierbei 2 Vol. Stickoxyd auf 5 Vol. Wasserstoff anwendet und dieses Gemisch in feinem Strahl auf den erhitzten Platinschwamm leitet,

so erfolgt die Verbindung sogar unter Erglühen des letzteren ($NO + 5\,H = H_3\,N + H_2\,O$). Mit Kohlenoxydgas giebt das Stickoxyd kein explosives Gemenge, mit Schwefelwasserstoff soll es sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden derart zersetzen, dass Stickoxydul und Schwefelammonium entstehen, was unwahrscheinlich ist und auch von Leconte bestritten wird. Auf leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas wirkt Stickoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein; lässt man aber durch das Gemenge dieser Gase den electrischen Funken schlagen, oder lässt man zu demselben eine Blase Sauerstoff treten, so tritt unter heller Lichtentwickelung Verpuffung ein, wobei Stickstoff übrig bleibt ($H_3\,P + 4\,NO = H_3\,PO_4 + 4\,N$). Ein mit besonders glänzendem Lichte verbrennendes Gemisch erhält man, wenn man Stickoxyd mit dem Dampf des Schwefelkohlenstoffs belädt, indem man z. B. das Gas durch mit Schwefelkohlenstoff befeuchtete Baumwolle leitet. Die Flamme dieses Gemisches ist grünlichweiss, höchst glänzend und von grosser chemischer Wirksamkeit, so dass ihr Licht, gleich dem Sonnen- und Magnesiumlichte, Chlorknallgas zum Verpuffen bringt. Mit Ammoniak bildet Stickoxyd ein explodirendes Gemenge, welches sich durch den electrischen Funken zur Entzündung bringen lässt ($2\,H_3\,N + 3\,NO = 3\,H_2\,O + 5\,N$), bei gewöhnlicher Temperatur aber sich langsam in Wasser, Stickstoff und Stickoxydul umsetzt.

Auch an mehrere Metalle tritt das Stickoxyd zum Theil unter Feuererscheinung seinen Sauerstoff ab. Erhitztes Kalium verbrennt darin, während Natrium bei der Hitze einer Lampe ohne Wirkung bleibt. Magnesium, entzündet und in Stickoxyd gebracht, brennt darin mit grosser Lebhaftigkeit und höchstem Glanze weiter und auch Eisen, Zink und Arsen entziehen ihm beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, $1/2$ Vol. Stickstoff zurücklassend.

In gleicher Weise vermögen oxydable Metalloxyde dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff zu entziehen, wenn man sie darin erhitzt. Treffen dagegen Superoxyde und Metallsäuren bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser mit Stickoxyd zusammen, so ist die Wirkung eine umgekehrte; sie werden reducirt, indem sich salpetrigsaures Salz bildet. So wirken z. B. Manganoxyd und Mangansuperoxyd, Mennige, Bleisuperoxyd ($PbO_2 + 2\,NO = Pb\,(NO_2)_2$). Goldchlorid und Uebermangansäure in wässriger Lösung verwandeln das Stickoxyd in Salpetersäure (z. B. $2\,Au\,Cl_3 + 4\,H_2\,O + 2\,NO = 2\,Au + 6\,H\,Cl + 2\,H\,NO_3$).

Wasserdampf wirkt weder in niederer noch in höherer Temperatur auf Stickoxyd ein, führt man aber ein Gemenge beider über glühendes Eisen, so wird Ammoniak gebildet, während sich das Eisen in Oxydoxydul verwandelt: $8\,NO + 12\,H_2O + 15\,Fe = 8\,H_3N + 5\,Fe_3O_4$. Die Umwandlung des Stickoxyds in Ammoniak tritt ferner ein, wenn man dasselbe mit Schwefelwasserstoff zusammen durch eine glühende Schicht Natronkalk leitet, oder wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit der wässrigen Lösung der Schwefelalkalimetalle und Eisen- oder Zinkfeile in Berührung bringt. In letzterem Falle wird neben Ammoniak Stickoxydul gebildet. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn man an Stelle des alkalischen Schwefelmetalls schwefelsaures Kalium oder Natrium bei Gegenwart von Wasser auf das Stickoxyd einwirken lässt.

Schwefelkalium in trockenem Zustande verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Stickoxyd in Stickoxydul, welches das halbe Volumen einnimmt, erhitztes Schwefelbarium reducirt es zu Stickstoff.

Schweflige Säure wirkt ebenfalls reducirend auf Stickoxyd, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser. Sperrt man 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. schwefliger Säure über Wasser ab, so verdichten sie sich in einigen Stunden zu 1 Vol. Stickoxydul, während Schwefelsäure in Lösung geht: $2\,NO + SO_2 + H_2O = N_2O + H_2SO_4$. Nach R. Weber erfolgt diese Verdichtung jedoch bei 22,5° selbst in 14 Tagen nicht vollständig und auch bei der Temperatur der Bleikammern ist sie keine rasche.

Chlor tritt, gleich dem Sauerstoff, mit Stickoxyd direct zu einem hellorangegelben Gase zusammen, welche je nach dem obwaltenden Verhältniss Chlorsalpetrige Säure ($NO + Cl = NO\,Cl$) oder Chloruntersalpetersäure ($NO + 2\,Cl = NO\,Cl_2$) sein kann und sich bei — 15 bis 20° zur tief rothbraunen Flüssigkeit verdichten lässt. In gleicher Weise wirkt Brom. In Wasser vertheiltes Jod vermag das Stickoxyd zu Salpetersäure zu oxydiren ($NO + 4\,J + 2\,H_2O = H\,NO_3 + 4\,H\,J$), Jodkalium wird durch das Gas nicht verändert, sobald alle Luft ferngehalten ist.

Mit Salpetersäure setzt sich das Stickoxyd unter Bildung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure um, je nachdem deren Concentration eine geringere oder grössere ist. Beim Einleiten des Gases in Salpetersäure von 1,25 Sp. G. entsteht namentlich salpetrige Säure und die Flüssigkeit wird blau; beträgt das specif. Gewicht der Säure 1,35, so zeigt sich grüne, ist es 1,45,

gelbe Farbe, indem letzterenfalls vorwiegend Untersalpetersäure gebildet wird.

In Wasser ist das Stickoxyd wenig löslich und zwar nimmt 1 Vol. desselben bei mittler Temperatur 0,05 Vol. desselben auf. Etwas reichlicher wird es von absolutem Alkohol aufgenommen; nach Carius ist der Absorptionscoëfficient zwischen 0 und 25° bei $t^0 = 0{,}31606 - 0{,}0034870\,t + 0{,}000049\,t^2$ Maass, also nimmt 1 Vol. Alkohol bei $20^0 = 0{,}2659$ Vol. Stickoxyd auf. Löslichkeit.

Kalilauge vermag das Stickoxyd nicht zu absorbiren und ebensowenig wird es von Schwefelsäure aufgenommen. Das beste Absorptionsmittel für Stickoxyd bildet die Lösung der Eisenoxydulsalze, welche sich damit tief schwarzbraun färbt. Die Behauptung Lenssen's, dass diese Färbung bei völligem Luftabschluss nicht einträte und dass sie von Untersalpetersäure herrühre, fand F. Reichel nicht bestätigt, wie sie auch bereits von Kalle und Prickarts widerlegt worden ist. Die dunkelfarbige Lösung lässt beim Erhitzen oder im Vacuum das Stickoxyd wieder entweichen, wobei ein kleiner Theil desselben sich in Stickoxydul verwandelt, während etwas Eisenoxydsalz gebildet wird. Sie zeigt Reactionen, welche von denjenigen der Eisenoxydulsalze abweichen und giebt z. B. mit Kaliumhydroxyd einen grauweissen, mit phosphorsaurem Natrium einen rothbraunen, mit oxalsaurem Kalium keinen Niederschlag. Concentrirter Schwefelsäure, zu welcher man die Flüssigkeit behutsam und unter Vermeidung von Erwärmung setzt, ertheilt sie eine purpurrothe, bei Verdünnung rosenrothe Färbung.

Das Absorptionsvermögen der Eisenoxydullösungen für Stickoxyd beträgt so viel, dass auf 2 Mol. Eisenoxydulsalz nahezu 1 Mol. Stickoxyd kommt, wobei es gleichgültig ist, ob man Eisenvitriol oder Eisenchlorür anwendet und ob die Lösung neutral oder sauer ist. Da Eisenchlorür beträchtlich leichter löslich ist, als Eisenvitriol, so würde dasselbe als Absorptionsmittel vorzuziehen sein, wenn es nicht mehr zur Oxydation neigte. Besonders reichlich vermag die Lösung des Eisenchlorürs in Alkohol das Stickoxyd zu absorbiren, selbst trocknes Eisenchlorür nimmt 2 bis 3,66 p. C. seines Gewichts desselben auf. In den meisten Fällen genügt zu Absorptionsversuchen eine Auflösung von 1 G. Th. Eisenvitriol in 2 G. Th. Wasser, welche ihr 12faches Volumen Stickoxyd verschluckt.

Die dunkle Färbung, welche Eisenoxydullösungen beim Zusammentreffen mit Stickoxyd annehmen, dient gleichzeitig als Erkennung.

Erkennungsmittel für dieses Gas. Ueberschichtet man concentrirte Schwefelsäure behutsam mit stickoxydhaltiger Eisenoxydullösung, so zeigt sich an der Berührungsstelle eine purpurrothe bis rosenrothe Zone. Ausserdem verräth sich das Stickoxyd, sobald es an die Luft tritt, durch die Entstehung gelbrother Dämpfe von Untersalpetersäure, welche angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tief blau färben.

Siebente Gruppe.

Stickoxydul, Wasserstoff, Grubengas, Aethylen, Acetylen, Kohlenoxysulfid, Stickstoff.

---

a. Stickoxydul. N_2O.

Mol. Gew. 44; Vol. Gew. 22: Spec. Gew. 1,5233; Litergewicht 1,9712 g.; proc. Zusammensetzung: 63,64 G. Th. N, 36,36 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. N_2O = 2 Vol. N + 1 Vol. O.

Eigenschaften.

Das Stickoxydul oder Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack, welches keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt und kurze Zeit ohne schädliche Wirkung eingeathmet werden kann, wobei es höchst merkwürdige Erscheinungen hervorruft. Schon bei den ersten Athemzügen schwinden die Sinne, während sich ein seltsames Trommeln in den Gehörorganen bemerkbar macht. Der Puls beginnt langsamer zu schlagen, durch den ganzen Körper geht das Gefühl äussersten Wohlbehagens und in Kurzem tritt Berauschung, Neigung zur Heiterkeit, zuweilen sogar unbezwingbare Lachlust ein, die aber eben so schnell in Traurigkeit umschlagen kann. Bei fortgesetztem Einathmen folgt Gefühllosigkeit, sodann totales Schwinden des Bewusstseins und endlich der Tod. Unterbricht man die Einathmung des Stickoxydulgases rechtzeitig und führt an seiner Stelle Luft in die Lungen, so tritt sogleich der normale Zustand wieder ein, ohne dass sich üble Nachwirkungen bemerkbar machen.[1])

[1]) Man benutzt das Stickoxydul seiner berauschenden und schmerzstillenden Wirkung halber, der es auch die Bezeichnung „Lust- oder Lachgas“ dankt, in der Neuzeit viel zur Ausführung zahnärztlicher Operationen, bei welchen es als Narcoticum dient. Zu diesem Zwecke wird es im Grossen dargestellt und in comprimirten Zustande in den Handel gebracht. Obwohl erst seit 1868 eingeführt, belief sich der Verbrauch im Jahre 1873 doch schon auf 202,252 Gallonen = 918,810 Liter. (O. Liebereich, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, erstattet von A. W. Hofmann.)

Das Stickoxydul ist ein coërcibles Gas und verdichtet sich bei 0° und einem gleichzeitigen Druck von 50 Atm. zu einer farblosen, schwach lichtbrechenden, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,9369 sp. G., die bei —87,9° siedet und bei – 115° zur weissen krystallinischen Masse erstarrt. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, bringt sie unter der Luftpumpe eine Temperaturerniedrigung auf —140° hervor.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Beim Erhitzen bis zur Rothgluth, sowie beim Durchschlagen electrischer Funken zerfällt das Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff, welche das 1½fache Volumen einnehmen. Gleichzeitig wird eine geringe Menge Untersalpetersäure gebildet. Es ist nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung andrer Körper lebhafter als die Luft und ähnelt in dieser Hinsicht dem Sauerstoff. Ein glimmender Spahn entflammt sich daran, erhitzte Kohle glüht hell darin auf, ein Licht brennt darin mit glänzender Flamme weiter. Phosphor lässt sich im Stickoxydulgase nur zur Entzündung bringen, wenn man ihn mit einem weissglühenden Eisen berührt, Schwefel brennt darin nur weiter, wenn er in bereits lebhaft brennenden Zustande in das Gas gebracht wird, erhitztes Bor erglüht darin und verbrennt zu Borsäure und etwas Stickstoffbor. Bei allen diesen Verbrennungen entsteht aus 1 Vol. Stickoxydul 1 Vol. Stickstoff.

Mit brennbaren Gasen giebt das Stickoxydul Gemenge, welche durch den electrischen Funken oder bei Annäherung einer Flamme verpuffen. Ein Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickoxydul liefern bei der Entzündung 1 Vol. Stickstoff; bei Mangel an Wasserstoff entsteht gleichzeitig etwas Salpetersäure, während bei Wasserstoffüberschuss auch Ammoniak gebildet wird. Ammoniak, Kohlenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd bilden mit Stickoxydul ebenfalls Gemische, die unter Verpuffung verbrennen.

Leitet man ein Gemenge von Stickoxydul mit überschüssigem Wasserstoff über kalten Platinschwamm, so bleibt dieser ohne Wirkung, erwärmt man ihn aber gelinde, so wird sogleich Ammoniak und Wasser gebildet: $N_2O + 8H = 2H_3N + H_2O$. Dagegen ist beim Ueberleiten des Gases über glühenden Natronkalk keine Ammoniakbildung zu bemerken.

Erhitzte Metalle bewirken ebenfalls die Zerlegung des Stickoxydulgases. Eine stark erhitzte Uhrfeder verbrennt darin unter Funkensprühen, ähnlich wie im Sauerstoffgase, glühendes Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Zinn oxydiren sich darin und

lassen ein unverändertes Volumen Stickstoff übrig. Dagegen verbrennen Kalium und Natrium anfänglich zu Superoxyden, die sich allmählig in salpetrigsaure Salze verwandeln, wobei jedoch ein Rest von Stickstoff und Sauerstoff bleibt.

Oxydable Flüssigkeiten, wie Zinnoxydullösungen, Schwefelkalium, schwefligsaure Salze, Eisenoxydulsalze vermögen das Stickoxydul nicht zu reduciren und bleiben ohne jedwede Wirkung. Auch die alkalische Auflösung der Pyrogallussäure bewirkt keine Sauerstoffentziehung und erleidet deshalb in Berührung mit Stickoxydul keine Bräunung.

Das Stickoxydul hat keine Neigung Sauerstoff aufzunehmen und sich in eine höhere Oxydationsstufe zu verwandeln. Selbst beim Erhitzen mit Sauerstoffgas bleibt es unverändert und Chromsäure, Uebermangansäure, unterchlorige Säure verändern es nicht, dagegen bewirkt nach Deiman rauchende Salpetersäure eine Volumveränderung. Chlorwasserstoffgas setzt sich mit dem Stickoxydul nicht um und wenn man letzteres in concentrirte Salzsäure leitet, in welcher sich etwas Blattgold befindet, so wird das Gold nicht gelöst.

Das Stickoxydul vermag mit Basen zu untersalpetrigsauren Salzen oder Nitrosylsalzen zusammenzutreten, deren Eigenschaften sehr wenig gekannt sind.

Löslichkeit. In Wasser ist das Stickoxydul beträchtlich löslich. Ein Vol. Wasser absorbirt bei 0,76 m. Druck bei

0°	1,3052	Vol.
5°	1,0954	„
10°	0,9196	„
15°	0,7778	„
20°	0,6700	„
25°	0,5962	„

und nach Carius ist der Absorptionscoëfficient $1{,}30521 - 0{,}0453620\,t + 0{,}00068430\,t^2$. Die wässrige Lösung zeigt süsslichen Geschmack und giebt das Gas bei Siedhitze unverändert wieder ab.

Auch Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele vermögen das Stickoxydul zu absorbiren; für Weingeist ist der Absorptionscoëfficient $4{,}17805 - 0{,}0698160\,t + 0{,}0006090\,t^2$ (Carius), also nimmt 1 Vol. Alkohol bei 20° 3,0253 Vol. Stickoxydul auf.

Chemisch wirkende Lösungsmittel, eigentliche Absorptionsmittel für das Stickoxydul haben sich bis jetzt nicht auffinden lassen.

Das Stickoxydul ist ein schwierig erkennbares Gas und kann leicht mit dem Sauerstoff verwechselt werden, da es diesem in seinem Verhalten sehr ähnelt. Es unterscheidet sich von demselben hauptsächlich dadurch, dass es mit Stickoxyd keine braunen Dämpfe giebt und alkalisches Manganchlorürpapier nicht bräunt. Dagegen bildet es beim Erhitzen mit Kohle Kohlensäure, die sich leicht durch die Trübung erkennen lässt, welche sie in Barytwasser hervorruft. Bevor man ein Gasgemenge auf einen Gehalt an Stickoxydul prüfen kann, ist es nöthig, dasselbe vollkommen von Sauerstoff zu befreien, indem man es eine alkalische Pyrogallussäurelösung passiren lässt, welche allen Sauerstoff zurückhält, ohne das Stickoxydul zu absorbiren. Erkennung.

b. Wasserstoff. H.

At. Gew. 1,0; Mol. Gew. 2,0; Vol. Gew. 1,0; Spec. Gew. 0,06926. Litergewicht 0,0896 g.

Der Wasserstoff ist ein elementares Gas ohne Farbe, Geruch und Geschmack und ohne jedwede Einwirkung auf Pflanzenfarben. Bis jetzt ist es nicht gelungen, ihn in einen andren Aggregatzustand überzuführen und selbst unter einem Druck von 2790 Atmosphären verdichtete er sich nicht zur Flüssigkeit. Wasserstoffgas kann nicht eingeathmet werden, weil es den Respirationsprocess nicht zu unterhalten vermag, doch zeigt es nicht eigentlich schädliche Wirkungen und mit Luft gemischt ist es längere Zeit hindurch athembar. Eigenschaften.

Der Umstand, dass Wasserstoff von vielen Metallen eingeschlossen wird, wobei diese ihre Eigenschaften zwar verändern, den metallischen Character aber behalten, sowie das ganze Verhalten der hierbei entstehenden legirungähnlichen Verbindungen, lassen vermuthen, dass der Wasserstoff ein Metall sei und zwar ein Metall von ausserordentlicher Flüchtigkeit.

Der Grad der Einschliessung (Occlusion) des Wasserstoffs ist zum Theil abhängig von der Temperatur und ausserdem bei verschiedenen Metallen sehr verschieden. Es nehmen auf:

Schmiedeisen bei dunkler Glühhitze		0,46	bis 1,00	Vol.
Kupfer, schwammförmig,	bei Rothgluth	0,60		„
Kupferdraht	„ „	0,306		„
Silberdraht	„ „	0,211		„
Silber, gesintert	„ „	0,907	bis 0,938	„
Gold	„ „	0,48		„

Platindraht aus geschmolz. Platin	bei Rothgluth	0,17		Vol.
Platinschwamm	„ „	1,48		„
Platin, geschweisst	„ „	3,83	bis 5,53	„
Platinfolie	„ 230°	1,45		
„	„ 97 b. 100°	0,76		
Palladiumfolie	„ 20°		376	„
„	„ 90 b. 97°		643	„
„	„ 245°		526	„
Palladium, electrolyt. abgeschieden	„ 11°		982	„

Auch bei der Electrolyse des Wassers wird der freiwerdende Wasserstoff von vielen Metallen aufgenommen, wenn diese die negative Electrode bilden, so z. B. vom Eisen, Nickel, Platin, von manchen Legirungen, ganz besonders aber vom Palladium. Aus den veränderten Eigenschaften des mit Wasserstoff beladenen Palladiums hat Graham den Schluss gezogen, dass der Wasserstoff, wenn man ihn im festen Zustande zu isoliren vermöchte, ein weisses, magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem electrischen Leitungsvermögen und ohngefähr dem specifischen Gewicht 0,733 sein würde.

Die Legirungen des Wasserstoffs mit andren Metallen geben beim stärkeren Erhitzen, insbesondere im Vacuum, den Wasserstoff in gasförmigem Zustande ab; sie zeichnen sich im Allgemeinen durch das Vermögen aus, in hohem Grade reducirend zu wirken, ein Beweis, dass der in verdichteter Gestalt darin enthaltene Wasserstoff sich im Zustande grosser Activität befindet.

Auf der merkwürdigen Lösungsaffinität, welche die Metalle dem Wasserstoff gegenüber äussern, scheint auch ihr Vermögen zu beruhen, dieses Gas in der Glühhitze durchzulassen, von ihm durchdrungen zu werden. So liess nach Graham ein Platinrohr von 1,1 mm. Wandstärke bei heller Rothgluth 489,2 cc. Wasserstoff pro Quatratmeter Oberfläche durchgehen und bei einer Palladiumwand von 1 mm. Stärke betrug die Durchgangsgeschwindigkeit bei Goldschmelzhitze 3992,22 cc. pro Quadratmeter in der Minute.

Wasserstoff vereinigt sich leicht mit dem Sauerstoff, er ist ein brennbares Gas. Das Verbrennungsproduct ist Wasser ($2\,H + O = H_2\,O$) die Flamme selbst besitzt weder Farbe noch Leuchtkraft, ist deshalb kaum sichtbar, entwickelt aber ausserordentliche Hitze. Man bedient sich ihrer zur Erzeugung der höchsten Temperaturgrade und verwendet sie zum Schmelzen

strengflüssiger Metalle. Diess gilt insbesondere von der durch reines Sauerstoffgas angefachten Wasserstoffflamme (Knallgasgebläse), deren hohe Temperatur sichtbar wird, wenn man einen unschmelzbaren und nichtverdampfbaren Körper, wie z. B. gebrannten Kalk, oder Zirkonerde, in sie einführt, welche Stoffe dann unter lebhaftem Erglühen ein blendendes Licht ausstrahlen. Nach Frankland erlangt auch die blosse Wasserstoffflamme bei einem Druck von 10 Atm. Leuchtkraft.

Mengt man Wasserstoff mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (Luft), so erhält man das Knallgas, eine Mischung, welche bei Annäherung einer Flamme mit furchtbarem Knall und unter Zerschmetterung des Aufbewahrungsgefässes blitzschnell abbrennt. Die Detonation ist am heftigsten, wenn Wasserstoff und Sauerstoff in reinem Zustande und im Volumenverhältniss von 2 : 1 angewendet werden. Beimengung von andren Gasen erschwert die Entzündung und schwächt durch Abkühlung, vielleicht auch auf andre Weise, die Verpuffung ab. Die Entzündung des Knallgases wird auch herbeigeführt durch den electrischen Funken, durch rasches Zusammendrücken und durch mehrere feinzertheilte Metalle, insbesondere durch schwammiges Platin und Palladium. Zur vollständigen Verbrennung von 1 Vol. Wasserstoff in atmosphärischer Luft sind $2\frac{1}{2}$ Vol. der letzteren erforderlich.

Ein noch leichter explodirendes Gemenge bildet der Wasserstoff mit dem Chlor. Mischt man beide Gase zu gleichen Raumtheilen, so erhält man ein Gemenge, welches durch den electrischen Funken, durch einen flammenden Körper, ja selbst bei Belichtung durch die Sonne, durch brennendes Magnesium oder die Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffflamme unter heftigster Explosion abbrennt. (Chlorknallgas.) Zerstreutes Tageslicht bewirkt die Vereinigung beider Gase nur allmählig und das Product derselben ist in dem einen, wie in dem andren Falle Chlorwasserstoff ($H + Cl = HCl$.) Waltet das Chlorgas vor, wendet man z. B. auf 1 Vol. Wasserstoff $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. Chlor an, so explodirt das Gemenge schon im zerstreuten Tageslichte. Dagegen vermag Platinschwamm die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff nicht herbeizuführen.

Schwieriger und nur bei Anwendung höherer Temperatur vereinigen sich Jod und Brom mit dem Wasserstoff, während sich Phosphor überhaupt nicht direct damit verbinden lässt. Schwefel tritt mit Wasserstoff ebenfalls ziemlich schwierig zu Schwefelwasserstoff zusammen; am besten erfolgt die Vereinigung, wenn man Schwefeldampf mit Wasserstoffgas durch eine auf 400° erhitzte

Bimssteinschicht leitet. Eine Mischung von Stickstoff mit Wasserstoff lässt sich nur dann, wenn auch unvollkommen, zu Ammoniak verbinden, wenn man sie der fortgesetzten Einwirkung des Inductionsfunkenstromes aussetzt.

In Folge seiner bedeutenden Verwandtschaft zum Sauerstoff reducirt der Wasserstoff viele Metalloxyde zu Metall, wenn man sie darin erhitzt, wobei er in Wasser übergeht, z. B. $Cu\,O + 2\,H = Cu + H_2\,O$. Auch schwefelsaure Salze werden durch Wasserstoff ihres Sauerstoffgehaltes beraubt und zwar ist das Product der Reduction entweder Metall ($Cu\,SO_4 + 10\,H = Cu + H_2\,S + 8\,H_2\,O$), oder Schwefelmetall ($K_2\,SO_4 + 8\,H = K_2\,S + 4\,H_2\,O$), oder ein Gemenge von beiden ($2\,Pb\,SO_4 + 12\,H = Pb + Pb\,S + SO_2 + 6\,H_2\,O$), welches sich bei fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffs zuletzt noch in reines Metall zu verwandeln vermag ($2\,Pb\,SO_4 + 14\,H = 2\,Pb + SO_2 + H_2\,S + 6\,H_2\,O$.)

Aehnlich, wie auf Oxyde, wirkt Wasserstoff in höherer Temperatur auf Chloride, insbesondere auf die Chlorverbindungen der Schwermetalle, von denen er viele zu Metall reducirt, während Chlorwasserstoff entweicht: $Co\,Cl_2 + 2\,H = Co + 2\,H\,Cl$. Schwefelmetalle werden auch in hoher Temperatur nur ausnahmsweise und schwierig durch Wasserstoff zersetzt, doch verwandeln sich hierbei höhere Schweflungsstufen in der Regel in niedrigere Sulfide.

Auch aus manchen Metallsalzlösungen vermag Wasserstoff Metall abzuscheiden, so z. B. aus den Lösungen des Silbers, Goldes, Platins, Palladiums. Die Zerzetzung ist jedoch im Allgemeinen eine langsame und scheint durch gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes befördert zu werden.

Löslichkeit. Der Wasserstoff gehört zu den wenig löslichen Gasen und eigentliche Absorptionsmittel giebt es für denselben nicht. Nach Bunsen absorbirt ein Maass Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 23,6° 0,0193 Maass Wasserstoff; es wird innerhalb dieser Grenzen der Absorptionscoëfficient nicht von der Temperatur beeinflusst. 1 Vol. Alkohol nimmt bei $t^2 = 0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 0{,}000001\,t^2$ Vol. Wasserstoff auf (Carius), bei 20° also 0,066676 Vol. Nach Graham absorbirt Kautschuk 0,0113 Vol. Wasserstoffgas.

Der Versuch, Wasserstoff durch eine Auflösung von übermangansaurem Kalium in concentrirter Schwefelsäure zu oxydiren und damit zur Absorption zu bringen, ergab ein ganz ungenügendes Resultat.

Wasserstoff ist characterisirt durch seine Brennbarkeit, die Farblosigkeit seiner Flamme und durch sein Verbrennungsproduct, das Wasser, welches sich schon in höchst geringer Menge als farbloser Thaubeschlag deutlich erkennbar auf kalte Gegenstände absetzt. Die Flamme des Wasserstoffgases behaucht einen Metallspiegel und ist ohne Wirkung auf Barytwasser, welch' letztere Eigenschaft sie von derjenigen andrer brennbarer Gase unterscheidet. Eigentliche Reagentien auf Wasserstoff giebt es nicht. Erkennung.

c. Grubengas. $H_4 C$.

Mol. Gew. 16; Vol. Gew. 8; Spec. Gew. 0,5544. Litergewicht 0,7168 g.; proc. Zusammensetzung: 75,0 G. Th. C, 25,0 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2. Vol. $H_4 C$ = 4 Vol. H und 1 Vol. C.

Das Grubengas, auch Sumpfgas oder leichtes Kohlenwasserstoffgas genannt, ist ein Gas ohne Geruch, Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Dasselbe ist in reinem Zustande nicht respirabel, kann aber mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen. Eigenschaften.

Das Grubengas ist ein sehr beständiger Kohlenwasserstoff. Durch den electrischen Funken wird es nur langsam in seine Elementarbestandtheile zerlegt, wobei der freiwerdende Wasserstoff das doppelte Volumen einnimmt; beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es langsam und schwierig unter Abscheidung von Kohlenstoff und gleichzeitigem Auftreten brenzlich riechender Producte. Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Grubengas unterhält die Verbrennung nicht, ist aber selbst bei Gegenwart von Sauerstoff brennbar und zeigt dann eine schwach leuchtende, unten blaue, oben gelbe Flamme. Die Verbrennungsproducte sind Wasser und Kohlensäure ($H_4 C + 4 O = 2 H_2 O + C O_2$). 1 Vol. Grubengas bedarf 2 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und liefert 1 Vol. Kohlensäure. Die Entzündungstemperatur des Grubengases liegt ziemlich hoch und bedeutend höher als diejenige des reinen Wasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs Mit Sauerstoff giebt es ein Gemenge, welches bei Annäherung einer Flamme unter heftiger Explosion abbrennt und zwar ist diese am stärksten, wenn auf 1 Vol. Grubengas 2 Vol. Sauerstoff kommen. Minder heftig verpufft das Gas im Gemenge mit atmosphärischer Luft, doch sind die verheerenden Wirkungen dieses in den Kohlenbergwerken als schlagende Wetter, Schlagwetter oder feurige Schwaden häufig auftretenden Gasgemischs bekannt und gefürchtet genug. Die Explosion ist am stärksten,

wenn auf 1 Vol. Grubengas 10 Vol. Luft (entsprechend 2 Vol. Sauerstoff) kommen; ist das Mischungsverhältniss ein wesentlich andres, so tritt die Verpuffung schwieriger oder gar nicht mehr ein. Es explodirt 1 Vol. Grubengas mit

3 bis	4	Vol.	Luft	nicht
5,5 „	6	„	„	schwach
8 „	10	„	„	heftig
12 „	14	„	„	schwach
über 15		„	„	nicht.

Der Luftüberschuss absorbirt im letzteren Falle soviel Wärme, dass das Kohlenwasserstoffgas sich nicht bis zu dem zur Entzündung erforderlichen, ziemlich hoch liegenden Temperaturgrad erhitzen kann.

Mit Chlor lässt sich das Grubengas im Dunklen mischen, ohne dass dasselbe eine Einwirkung darauf ausübt. Sobald aber das Gemenge von einem Sonnenstrahl getroffen wird, oder sobald man es auch nur dem zerstreuten Tageslicht aussetzt, tritt heftige Explosion ein, wobei Chlorwasserstoffgas gebildet und Russ abgeschieden wird ($H_4C + 4Cl = 4HCl + C$). Die Verpuffung tritt auch ein bei künstlicher Belichtung durch brennendes Magnesium, oder bei Annäherung einer Flamme und sie ist am heftigsten, wenn auf 1 Vol. Grubengas 2 Vol. Chlorgas kommen.

Auch mit Untersalpetersäure und mit Stickoxydul giebt Grubengas explosive Mischungen, nicht aber mit Stickoxyd.

Unterwirft man ein Gemenge von Grubengas und Kohlensäure der Erhitzung, so werden Kohlenoxyd und Wasser gebildet: $H_4C + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$; nicht minder vermag es vielen Metalloxyden in höherer Temperatur den Sauerstoff zu entziehen ($4CuO + H_4C = Cu + 2H_2O + CO_2$) und es ist deshalb ein vorzügliches Reductionsmittel. Dagegen äussert es auf Metallsalzlösungen keine bemerkenswerthe Einwirkung und auch die Metallsäuren, selbst eine Lösung von übermangansaurem Kalium in concentrirter Schwefelsäure, werden nur langsam dadurch reducirt. Schwefelsäureanhydrid vermag das Gas unter Bildung von Wasser, schwefliger Säure und Kohle zu zersetzen ($H_4C + 2SO_3 = 2H_2O + 2SO_2 + C$), dagegen ist concentrirte Schwefelsäure ohne Wirkung darauf und vermag es auch nicht zu absorbiren.

Löslichkeit. In Wasser ist das Grubengas wenig löslich. 1 Vol. desselben nimmt bei + 4° 0,049 Vol. des Gases auf und nach Bunsen

beträgt das Absorptionsvermögen eines Volumens Wasser bei $t^0 = 0{,}05449 - 0{,}0011807\,t + 0{,}000010278\,t^2$ (also bei 20^0 0,0349872 Vol.). Etwas reichlicher wird es vom Alkohol absorbirt, welcher bei $t^0 = 0{,}522586 - 0{,}0028655\,t + 0{,}0000142\,t^2$ (bei 20^0 0,470956 Vol.) davon aufnimmt. Ein eigentliches Absorptionsmittel für Grubengas kennt man bis jetzt nicht.

Erkennung.

Die Geruchlosigkeit und Brennbarkeit des Grubengases, die Beschaffenheit seiner Flamme und die Art seiner Verbrennungsproducte geben Erkennungsmittel für dasselbe ab. Es entwickelt bei der Verbrennung Wasserdampf, welcher auf einem Metallspiegel einen Thaubeschlag erzeugt, sowie Kohlensäure, welche in Barytwasser eine weisse Trübung hervorbringt. Eigentliche Reagentien auf Grubengas hat man noch nicht auffinden können.

d. **Aethylen.** $H_4\,C_2$.

Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,9702; Litergewicht 1,2544 g. · proc. Zusammensetzung: 85,71 G. Th. C, 14,29 G. Th. H; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_4\,C_2$ = 4 Vol. H + 2 Vol. C.

Eigenschaften.

Das Aethylen, welches auch schweres Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas oder Elaylgas genannt wird, ist farblos, neutral und besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Es kann nicht eingeathmet werden und wirkt sehr nachtheilig auf den Organismus. Es ist coërcibel, wird aber nur durch starken Druck und unter gleichzeitiger Anwendung einer Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, deren Dampf selbst bei -75^0 noch eine Spannung von 4 bis 5 Atmosphären ausübt und bei $+1^0$ eines Drucks von 42,5 Atm. bedarf, um flüssig zu bleiben.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man auf Aethylen den electrischen Funkenstrom einwirken, so zerfällt es in Kohle und Wasserstoffgas, welches letztere sein doppeltes Volumen einnimmt. Beim Durchleiten durch eine stark glühende Röhre ist die Zersetzung keine so vollständige und es geht dann in der Hauptsache in Grubengas über, während sich ein theerartiges Product abscheidet, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des Naphtalins, $C_{10}\,H_8$, nähert.

Das Aethylen vermag die Verbrennung andrer Körper nicht zu unterhalten, ist aber selbst bei Gegenwart von Sauerstoff brennbar und dabei leicht entzündlich, weit leichter als das Grubengas. Seine Flamme zeigt weisses, glänzendes, intensives Licht und die Verbrennungsproducte bestehen aus Wasser und Kohlensäure: $H_4\,C_2 + 6\,O = 2\,H_2\,O + 2\,CO_2$. Hierbei bedarf 1 Vol.

Aethylen 3 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und liefert 2 Vol. Kohlensäuregas. Mischt man beide Gase in diesem Verhältniss zusammen und entzündet das Gemenge durch Annäherung einer Flamme, oder durch den electrischen Funken, so erfolgt eine äusserst heftige Explosion. Auch das Gemenge von Aethylen mit Luft verbrennt unter, wenn auch schwächerer Verpuffung und zwar sind zur vollkommenen Verbrennung 15 Vol. Luft (= 3 Vol. Sauerstoff) erforderlich.

Führt man der Flamme des Aethylens Sauerstoff in unzulänglicher Menge zu, so erstreckt sich die Verbrennung vorzugsweise auf den Wasserstoffgehalt des Gases und der Kohlenstoff wird in Gestalt von Russ abgeschieden. Ausserdem erleidet das Aethylen durch die eigne Verbrennungswärme eine Zerlegung in leichtes Kohlenwasserstoffgas und feinzertheilten Kohlenstoff, welch' letzterer innerhalb der Flamme in's Glühen kommt, derselben Leuchtkraft ertheilt und zuletzt erst zur Verbrennung gelangt. Diese Verbrennung kann man verhindern, indem man in die Flamme einen kalten Gegenstand hält, welcher dann mit Russ beschlägt.

Mit Chlorgas lässt sich das Aethylen selbst im Sonnenlichte ohne Gefahr mischen; nähert man dem Gemenge von 1 Vol. Aethylen mit 2 Vol. Chlor eine Flamme, so entzündet es sich unter schwacher Verpuffung. Die Verbrennung erstreckt sich indessen nur auf den Wasserstoffgehalt des Gases, während der darin enthaltene Kohlenstoff in Freiheit gesetzt wird und als schwarze Russwolke emporwirbelt. ($H_4 C_2 + 4 Cl = 4 H Cl + 2 C$.)

Eine Mischung von gleichen Raumtheilen Aethylen und Chlorgas verdichtet sich in Kurzem zu einer farblosen, ätherartigen Flüssigkeit von 1,271 spec. Gew., dem Aethylenchlorid, $C_2 H_4 Cl_2$, welches bei 82,5° siedet, unlöslich in Wasser ist, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst wird. Auch chlorentwickelnde Mischungen, sowie Chlorjod, vermögen das schwere Kohlenwasserstoffgas in diese Verbindung überzuführen und deshalb absorbirend auf dasselbe zu wirken.

Gleich dem Grubengas ist das Aethylen ein vortreffliches Reductionsmittel für Metalloxyde, insbesondere für die Sauerstoffverbindungen vieler Schwermetalle. Die Reduction derselben erfolgt unter Bildung von Wasser und Kohlensäure z. B. $2 Fe_2 O_3 + H_4 C_2 = 4 Fe + 2 H_2 O + 2 CO_2$. Nach erfolgter Reduction vermag fernerhin zuströmendes Aethylen sich in Berührung mit dem glühenden Metall in Grubengas und Kohlenstoff zu spalten, welch' letzterer sich mit jenem zu Kohlenstoffmetall vereinigt.

Trifft Aethylen in der Glühhitze mit Kohlensäure zusammen, so werden Wasser und Kohlenoxyd gebildet: $H_4 C_2 + 4 CO_2 = 2 H_2 O + 6 CO$; leitet man es mit gasförmiger Schwefelsäure zusammen durch eine glühende Röhre, so entstehen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, während sich gleichzeitig Kohlenstoff ausscheidet.

Wasser wirkt nicht unerheblich lösend auf Aethylen und zwar absorbirt 1 Volumen desselben bei Löslichkeit.

0°	0,256	Vol.
10°	0,184	„
20°	0,149	„

Nach Pauli beträgt der Absorptionscoëfficientbei $t^0 = 0{,}25629 - 0{,}00913631\ t + 0{,}000188108\ t^2$, also absorbirt 1 Vol. Wasser bei 20° 0,1488 Vol. des Gases.

1 Vol. Alkohol absorbirt nach Carius bei t^0 $3{,}59498 - 0{,}057716\ t + 0{,}0006812\ t^2$ Aethylen (bei 20° 2,7131 Vol.)

Aether löst ohngefähr sein doppeltes, Terpenthinöl und Steinöl das zweieinhalbfache, Olivenöl das gleiche Volumen des Gases.

Ein geeignetes Absorptionsmittel für Aethylen ist concentrirte Schwefelsäure. Gewöhnliche Schwefelsäure von 66° nimmt es nur bei anhaltendem Schütteln damit auf, sehr wirksam ist dagegen eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Bei der Absorption wird Aethylschwefelsäure gebildet und gleichzeitig schweflige Säure in Freiheit gesetzt. Ist das Aethylen durch andre Gase verdünnt, so wird es beträchtlich langsamer von gedachter Säuremischung aufgenommen.

Eine Mischung von conc. Schwefelsäure mit conc. Salpetersäure oxydirt das Aethylen langsam zu Kohlensäure und Wasser, Chromsäure verwandelt es in Aldehyd und Essigsäure, übermangansaures Kalium in Lösung bildet damit Kohlensäure und Ameisensäure, oder auch Oxalsäure, doch verlaufen alle diese Oxydationen viel zu langsam, als dass man sie für die Absorption des Aethylens practisch ausnutzen könnte. Eine Auflösung von übermangansaurem Kalium in conc. Schwefelsäure wirkt unter Erhitzung heftig oxydirend auf Aethylen ein, aber die Oxydation ist keine vollständige, sobald andre indifferente und verdünnend wirkende Gasarten zugegen sind.

Die Eigenschaft des Aethylens mit hellleuchtender Flamme zu brennen, welche letztere bei Abkühlung oder ungenügender Sauerstoffzufuhr zu russen beginnt, ist höchst charakteristisch für Erkennung.

dieses Gas. Es erfährt indessen diese Flamme sehr leicht eine Entleuchtung sobald ihr überschüssiger Sauerstoff zuströmt, oder sobald das Aethylen durch andre, gleichviel ob brennbare oder nichtbrennbare, Gase beträchtlich verdünnt wird. Mit der Entleuchtung hört auch ihr Vermögen, zu russen auf.

Die Verbrennungsproducte des Aethylens sind dieselben, wie diejenigen, welche das Grubengas bildet: Wasser, welches sich durch einen Thaubeschlag verräth, wenn man über die Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases einen kalten Metallspiegel hält und Kohlensäure, die durch ihr Verhalten gegen Barytwasser leicht nachzuweisen ist.

e. **Acetylen.** $H_2 C_2$.

Mol. Gew. 26; Vol. Gew. 13; Spec. Gew. 0,9001; Litergewicht 1,1648; proc. Zusammensetzung: 92,08 G. Th. C, 7,92 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_2 C_2$ = 2 Vol. H + 2 Vol. C.

Eigenschaften.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, welches bis jetzt noch nicht verdichtet werden konnte. Es ist ohne Einfluss auf Pflanzenfarben und zeigt beim Einathmen giftige Wirkungen, da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, sich also dem Kohlenoxyd gleich verhält. Aus dieser Verbindung vermag indess Schwefelammonium das Hämoglobin wieder zu regeneriren, was bei der entsprechenden Kohlenoxydverbindung nicht der Fall ist

Zersetzungen und Umwandlungen.

Beim Erhitzen erleidet das Acetylen Zersetzung und zwar zerfällt es je nach Umständen in seine Elementarbestandtheile, wobei keine Veränderung des Volumens eintritt, oder es liefert eine Menge fester und flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen neben Wasserstoff und Aethylen. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt das Durchschlagen electrischer Funken.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Acetylen beim Erhitzen direct zu Aethylen ($H_2 C_2 + 2 H = H_4 C_2$), ja selbst in der Kälte vermag der Wasserstoff damit zusammenzutreten, wenn man ihn im Entstehungsmoment und innerhalb alkalischer Flüssigkeiten darauf einwirken lässt. Trifft dagegen Acetylen mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Platinmohr zusammen, so vereinigen sich beide zu dem völlig gesättigten Additionsproduct Aethan, $C_2 H_6$.

Das Acetylen lässt sich in Sauerstoff oder Luft leicht entzünden und verbrennt mit hellleuchtender, stark russender Flamme zu Kohlensäure und Wasser: $H_2 C_2 + 5 O = H_2 O + 2 CO_2$. Dabei

erfordert 1 Vol. Acetylen $2^1/_2$ Vol. Sauerstoff und liefert 2 Vol. Kohlensäure. Mit Sauerstoff oder Luft giebt es Gemische, die bei Annäherung einer Flamme unter Explosion abbrennen und zwar ist diese am heftigsten, wenn auf 1 Vol. Acetylen $2^1/_2$ Vol. Sauerstoff, beziehentlich $12^1/_2$ Vol. Luft kommen.

Gegen Metalloxyde verhält sich das Acetylen ganz wie das Aethylen; es reducirt dieselben in erhöhter Temperatur zu Metall und vermag dieses bei fortgesetzter Einwirkung in Kohlenstoffmetall zu verwandeln. Chromsäure führt das Acetylen in Ameisensäure und Kohlensäure über, verdünnte Chromsäure bildet daraus Essigsäure, während Kaliumpermanganat es zu Oxalsäure oxydirt. Mit Stickstoff gemengt, dem Inductionsfunkenstrom ausgesetzt, liefert es Cyanwasserstoff.

Gegen Chlor verhält es sich dem Aethylen ähnlich. Es giebt damit ein Gemisch, welches sich entzünden lässt und dann zu Chlorwasserstoff verpufft, während sich amorpher Kohlenstoff in Gestalt einer Russwolke ausscheidet: $H_2\ C_2 + 2\ Cl = 2\ H\ Cl + 2\ C$. Doch vermag es sich auch mit dem Chlor direct zu verbinden und liefert dann flüssiges Acetylenchlorid, $C_2\ H_2\ Cl_2$.

Das Acetylen ist etwas in Wasser löslich und zwar absorbirt dieses sein gleiches Volumen des Gases. Dagegen lösen Terpenthinöl und Kohlenstoffperchlorid 2, Amylalkohol und Styrol $3^1/_2$, Chloroform und Benzol 4, Eisessig und Alkohol 6 Vol. desselben auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es langsam unter Bildung von Acetylschwefelsäure aufgenommen. Leicht absorbirt es eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wobei sich ein brauner bis violettrother Niederschlag von Acetylenkupfer abscheidet, der durch Erwärmung oder Schlag explodirt. Einen ähnlichen, jedoch weissen Niederschlag erzeugt das Acetylen in ammoniakalischer Silberlösung und zwar ist dieser noch explosiver als die Kupferverbindung. Leitet man endlich das Gas in die mit Ammoniak versetzten Lösungen des unterschwefligsauren Goldoxyduls, oder des Kaliumquecksilberjodids, so entstehen äusserst explosive Verbindungen. Löslichkeit.

Alle die genannten ammoniakalischen Metalllösungen können als Absorptionsflüssigkeiten für Acetylen dienen.

Die Eigenschaft des Acetylens, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gefärbten Niederschlag zu bilden, benutzt man vorzugsweise zur Nachweisung dieses Gases. Berthelot ist im Stande gewesen auf diesem Wege $^1/_{200}$ mg. Acetylen, welches mit Wasserstoff verdünnt war, sichtbar zu machen und R. Böttger Erkennung.

entdeckte es solcher Art, im Leuchtgase. Behandelt man den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird daraus reines Acetylen entwickelt; im Uebrigen ist derselbe ziemlich beständig und wird weder durch Essigsäure, noch durch Schwefelsäure, noch Kalium- oder Natriumhydroxyd angegriffen. Chlor, Brom und Jod bringen ihn zur Explosion.

Hinsichtlich der Erkennung des Acetylens durch die Beschaffenheit seiner Flamme und das Verhalten der Verbrennungsproducte, welche es liefert, gilt das beim Aethylen Gesagte.

f. **Kohlenoxysulfid.** COS.

Mol. Gew. 60; Vol. Gew. 30; Specif. Gew. 2,079; Litergewicht: 2,688; proc. Zusammensetzung: 20,00 G. Th. C, 26,67 G. Th. O, 53,33 G. Th. S; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. COS = 1 Vol. C + 1 Vol. O + 1 Vol. S.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxysulfid ist eines der minder bekannten Gase, obwohl sein Auftreten wahrscheinlich ein weit häufigeres ist, als man bisher glaubte. Seine Eigenschaften und sein Verhalten sind durchaus nicht genügend festgestellt, was zum Theil seinen Grund in der Schwierigkeit, das Gas rein darzustellen, sowie in dessen leichter Zersetzbarkeit haben dürfte.

Es bildet das Kohlenoxysulfid ein farbloses Gas, welches sich in Folge seiner Schwere von einem in das andre Gefäss umgiessen lässt. Sein Geruch ist schwach und dabei nicht unangenehm; er ähnelt dem der Kohlensäure, erinnert aber gleichzeitig etwas an Schwefelwasserstoff und ist dabei schwach aromatisch harzig. Das Gas besitzt saure Reaction, doch ist diese noch schwächer, als diejenige der Kohlensäure und die Röthung, welche Lackmustinctur dadurch erleidet, ist nur vorübergehend violettroth. Es vermag weder die Athmung, noch die Verbrennung zu unterhalten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man Kohlenoxysulfid durch ein rothglühendes Rohr gehen, so zerfällt es in Kohlenoxyd und Schwefel (COS = CO + S), welche beiden Körper sich bei Abminderung der Temperatur bis zur dunklen Glühhitze wiederum zu Kohlenoxysulfid vereinigen; indess ist die Vereinigung in der Regel keine vollkommene und entschieden von der Einhaltung des richtigen Temperaturgrades abhängig.

Das Kohlenoxysulfid ist ein höchst entzündliches Gas und entflammt sich bei Gegenwart von Sauerstoff schon, wenn man ihm einen kaum glühenden Draht, oder einen eben verglimmenden Holzspahn nähert. Es verbrennt dann mit blauer, wenig leuchtender

Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure: $COS + 3\,O = CO_2 + SO_2$. Ist jedoch der Sauerstoffzutritt ungenügend, oder wird die Flamme abgekühlt, so erstreckt sich die Verbrennung namentlich auf den vorhandenen Kohlenstoff, während ein grosser Theil des Schwefels als hellgelber, amorpher Anflug zur Abscheidung gelangt: $COS + O = CO_2 + S$. Zur vollkommenen Verbrennung bedarf 1 Vol. Kohlenoxysulfid $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und liefert dabei 2 Vol. gasförmige Verbrennungsproducte, aus 1 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. schwefliger Säure bestehend. Mischt man das Kohlenoxysulfid in gedachtem Verhältniss mit Sauerstoffgas und nähert dem Gemenge eine Flamme, so verbrennt es mit starkem Knall und blendender bläulichweisser Flamme. Mit $7\frac{1}{2}$ Vol. Luft (= $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff) giebt es ein unter schwacher Explosion abbrennendes Gemisch, mit Stickoxyd verpufft es nicht, wahrscheinlich aber mit Stickoxydul unb Untersalpetersäure.

Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf Kohlenoxysulfid, leitet man aber beide Gase gemeinsam durch eine glühende Röhre, so bildet sich neben Kohlenoxyd und Chlorschwefel etwas Chlorkohlenoxyd (Phosgen). Aehnlich wirken Metallchloride, die in höherer Temperatur Chlor abzugeben vermögen, z. B. Antimonchlorid, Kupferchlorid und jedenfalls auch die Chloride der meisten Edelmetalle. Auch Jod scheint auf das Gas einzuwirken, wenigstens wird eine Jodstärkelösung in kurzer Zeit durch dasselbe entfärbt. Conc. Schwefelsäure scheint ohne Einwirkung zu sein.

Mehrere Metalle vermögen das Kohlenoxysulfid in höherer Temperatur zu zersetzen. Natrium überzieht sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer beim Erhitzen schmelzenden Kruste; in schwacher Rothgluth entzündet es sich und verbrennt explosionsartig zu einer schwarzen leicht schmelzbaren Masse von Kohle, Schwefelnatrium und kohlensaurem Natrium: $3\,COS + 8\,Na = 2\,C + 3\,Na_2\,S + Na_2\,CO_3$; feinzertheiltes Eisen, Kupfer und Silber entziehen dem Gase in der Hitze Schwefel und lassen Kohlenoxyd übrig: $COS + Fe = Fe\,S + CO$, Quecksilber vermag diese Zersetzung schon bei seiner Siedetemperatur zu bewirken.

Leichtreducirbare Metalloxyde oxydiren das Kohlenoxysulfid, wenn sie in höherer Temperatur darauf einwirken, zu Kohlensäure und schwefliger Säure, sich selbst in Metall verwandelnd: $COS + 3\,CuO = CO_2 + SO_2 + 3\,Cu$. Wirkt hinterher ein Ueberschuss des Gases auf das entstandene erhitzte Metall, so schwefelt sich letzteres und Kohlenoxyd wird frei: $2\,Cu + COS = Cu_2\,S + CO$.

Leitet man Kohlenoxyd durch erhitzte alkalische Erden, z. B. eine Schicht glühenden gebrannten Kalkes, so wird es vollkommen absorbirt, wobei sich Schwefelmetall und kohlensaures Salz bildet: $COS + 2\,CaO = Ca\,S + Ca\,CO_3$. Aehnlich wirken bei gleichzeitiger Wasserbildung kaustische Alkalien: $COS + 4\,Na\,H\,O = Na_2\,S + Na_2\,CO_3 + 2\,H_2\,O$. Dieselbe Umsetzung tritt auch ein, wenn man das Gas in die wässrige Lösung der Alkalien einleitet, aber die Absorption desselben ist dabei eine sehr langsame und unvollkommene. Schneller absorbirend sollen nach Bender die Auflösungen der Alkalien in Alkohol wirken, wie denn auch Berthelot dem mit Weingeist befeuchteten Aetzkali grosse Absorptionsfähigkeit zuspricht.

Auf die Lösungen mancher Metallsalze wirkt das Kohlenoxysulfid ähnlich dem Schwefelwasserstoff, indem es daraus Schwefelmetall fällt, während gleichzeitig Kohlensäure oder ein kohlensaures Salz gebildet wird. Alkalische Bleilösung färbt sich beim Einleiten von Kohlenoxysulfid schwarzbraun und setzt Schwefelblei ab; basisch essigsaures Blei giebt damit einen anfänglich weissen, sich aber sogleich schwärzenden Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Bleicarbonat und Schwefelblei; neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Silbersalzen werden nicht verändert, ammoniakalische geben Fällungen von Schwefelmetall, während kohlensaures Ammonium in Lösung geht.

Löslichkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenoxysulfids sind bis jetzt nur ungenügend ermittelt. Man kann annehmen, dass Wasser sein gleiches Volumen des Gases aufnimmt, wodurch es dessen Geruch und einen süsslichen, hinterher prickelnden Geschmack erhält, der gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und schweflige Säure erinnert. Die Lösung ist wenig beständig und zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure: $COS + H_2\,O = H_2\,S + CO_2$.

Flüssigkeiten, welche das Gas rasch und vollständig absorbiren, haben sich bis jetzt nicht auffinden lassen. Angestellten Versuchen gemäss, vermag die Auflösung des Kaliumhydroxyds, die wässrige, wie die alkoholische, das Gas zwar aufzunehmen, aber es erfolgt diese Aufnahme nur sehr langsam; auch die Angabe Berthelot's, dass mit Weingeist befeuchtetes Aetzkali rasch absorbirend wirke, wollte sich nicht bestätigen. Liess man ferner das Gas im langsamen Strome durch sechs, ja acht Kaliapparate gehen, welche sämmtlich mit alkalischer Bleilösung

oder mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllt waren, so entstand zwar in jedem eine geringe Fällung von Schwefelmetall, aber die Hauptmenge des Gases gelangte schliesslich doch unabsorbirt zum Austritt. Der Versuch, eine Kupferchlorürlösung als Absorptionsflüssigkeit zu verwenden, in der Hoffnung, dass eine Spaltung des Kohlenoxysulfids und eine Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,Cu_2\,Cl_2 + COS = Cu_2 \begin{cases} Cl_2 \\ CO \end{cases} + Cu\,Cl_2 + Cu\,S$$

eintreten werde, ergab negatives Resultat. Hierzu kam noch, dass in allen Fällen, wo irgendwie erhebliche Absorption des Gases eintrat, diese ausserordentlich abgeschwächt wurde, sobald gleichzeitig andere, verdünnend wirkende Gasarten zugegen waren.

Die eigenthümliche blauweisse Flamme des Kohloxysulfids, seine ausserordentliche Entzündlichkeit und die Natur seiner Verbrennungsproducte können zunächst als Merkmal für das Vorhandensein desselben dienen. Die Verbrennungsproducte zeigen saure Reaction und den Geruch nach schwefliger Säure, sie trüben Barytwasser, geben aber auf einem kalten Metallspiegel keinen Thaubeschlag (Unterschied von einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas). Aber auch vor der Entzündung bewirkt das Kohloxysulfid eine Trübung des Barytwassers (Unterschied von einem Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff). Leitet man das Gas in Barytwasser ein, so bildet sich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Barium, während Schwefelbarium in Lösung geht; das Filtrat giebt dann beim Versetzen mit Nitroprussidnatrium violettrothe Färbung Dieselbe Färbung tritt ohne gleichzeitige Ausscheidung eines Niederschlags ein, wenn man Kohlenoxysulfid auf mit Nitroprussidnatrium versetzte Kalilauge wirken lässt. Erkennung.

Es muss bemerkt werden, dass Kohlenoxysulfid leicht mit Schwefelkohlenstoff verwechselt werden kann, welcher zuweilen in manchen Gasen, z. B. im Leuchtgase, auftritt und diesen hartnäckig anhaftet. Leitet man jedoch ein solches Gas, durch alkoholische Aetzkalilösung, so bildet sich nach A. Vogel xanthogensaures Kalium welches nach dem Verdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure in Kupferoxydlösungen den characteristischen gelben Niederschlag des xanthogensauren Kupfers giebt. Ein andres sehr scharfes Erkennungsmittel für Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen

ist nach A. W. Hofmann eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, in welcher derselbe eine Ausscheidung von carmoisinrothen Blättchen und Nadeln hervorbringt.

g. Stickstoff. N.

At. Gew. 14; Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,97137; Litergewicht: 1,256167 g.

Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein elementares Gas ohne Farbe, Geruch, Geschmack und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Er wird den permanenten Gasen zugerechnet, wenigstens gelang es Faraday nicht, ihn durch einen Druck von 50 Atm. bei gleichzeitiger Abkühlung auf —110° zur tropfbaren Flüssigkeit zu verdichten. Es vermag der Stickstoff die Athmung nicht zu unterhalten und Thiere, welche man in einen damit erfüllten Raum bringt, sterben augenblicklich; indessen wirkt er nicht positiv schädlich, er ist sogar ohne jedweden nachtheiligen Einfluss auf den Organismus und wird im Gemenge mit Sauerstoff, als atmosphärische Luft, von sämmtlichen animalischen Geschöpfen geathmet.

Die Affinität des Stickstoffs zu andren Elementen ist im Allgemeinen eine sehr geringe. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sie sich gleich Null setzen, aber auch die Wärme vermag sie nicht, oder doch nur in einzelnen Fällen zu steigern, während das Licht ganz wirkungslos bleibt. Deshalb nimmt der Stickstoff in elementarer Gestalt selten an der regen Wechselwirkung, dem chemischen Austausch, wie solche unter anderen Stoffen stattfinden, Theil; er vermag kein Element aus seiner Verbindung zu verdrängen und dadurch direct chemische Zersetzungen zu veranlassen, nur auf Umwegen lässt er sich in Verbindungen einführen und zwar sind diese Verbindungen zumeist so locker, dass sie sich leicht lösen lassen, bisweilen sogar die Eigenschaft besitzen, durch den geringsten Anlass unter heftiger Explosion zu zerfallen.

In Folge seiner chemischen Indifferenz vermag der Stickstoff, obwohl er ein elementares Gas ist, weder selbst zu brennen, noch die Verbrennung andrer Körper zu unterhalten. Mit gewöhnlichem, inactivem Sauerstoff vereinigt er sich weder bei höherer, noch bei niederer Temperatur und die Verbindung wird nur dann herbeigeführt, wenn sich der Sauerstoff in erregten, activen Zustande befindet, also z. B. unter Einwirkung des electrischen Funkens, welche die Ozonisirung zur Folge hat. Es bildet sich dann salpetrige Säure und, bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien, Salpetersäure.

Wasserstoff vermag sich ebenfalls nur mit dem Stickstoff zu verbinden, wenn auf das Gemenge beider Gase der Inductionsfunkenstrom einwirkt. Es treten dann 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol Ammoniak zusammen und zwar wird die Vereinigung sehr befördert, wenn gleichzeitig Chlorwasserstoffgas zugegen ist, welches mit dem entstandenen Ammoniak Chlorammonium bildet.

Wasserstofffreie Kohle vereinigt sich nach Berthelot mit trocknem Stickstoff auch unter dem Einfluss des electrischen Funkens nicht; bei Gegenwart von Wasserstoff oder Wasserdampf bildet sich indessen zunächst Acetylen und dieses wieder vermag mit dem vorhandenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff zusammenzutreten. ($H_2 C_2 + 2 N = 2 H (C N)$.)

Bor vereinigt sich in der Weissglühhitze mit dem Stickstoff direct zu Stickstoffbor, BN, einem weissen leichten Pulver von grosser Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien. Alkalien und Wasserdampf verwandeln dasselbe in der Glühhitze in Borsäureanhydrid und Ammoniak ($2 BN + 3 H_2 O = B_2 O_3 + 2 H_3 N$). Auch mit Silicium, Chrom, Titan und Magnesium vermag er sich in hoher Temperatur direct zu verbinden, ja erhitzte Magnesiumfeile absorbirt das Stickstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit. Die erhaltene Verbindung, $Mg_3 N_2$, wird durch Wasser leicht zersetzt, wobei sich Magnesiumoxyd und Ammoniak bilden ($Mg_3 N_2 + 3 H_2 O = 3 Mg O + 2 H_3 N$) noch kräftiger wirken Säuren unter Entstehung von Magnesium- und Ammoniumsalz ($Mg_3 N_2 + 8 H Cl = 3 Mg Cl_2 + 2 H_4 N Cl$.) Auch Aluminium, Zink und Eisen lassen sich, wenn auch nur schwierig und auf Umwegen, mit dem Stickstoff verbinden. Alle anderen Elemente vereinigen sich entweder nicht, oder nur indirect mit dem Stickstoff und es ist ein Theil dieser Stickstoffverbindungen durch leichte, oft unter heftigster Verpuffung erfolgende Zersetzbarkeit ausgezeichnet, wie man solche z. B. am Chlor- und Jodstickstoff beobachtet.

Leitet man Stickstoff (oder auch atmosphärische Luft) über ein glühendes Gemenge von Bariumoxyd und Kohle, so entsteht nach Margueritte und Sourdeval Cyanbarium ($Ba O + 3 C + 2 N = Ba (C N)_2 + CO$) und dieses wieder lässt sich durch Einwirkung von Wasserdampf bei 300° in Bariumoxyd zurückverwandeln, während Ammoniak und Kohlensäure entweichen ($Ba (CN)_2 + 3 H_2 O = Ba O + 2 H_3 N + CO_2$). Dieses Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, den atmosphärischen Stickstoff in nutzbares Ammoniak überzuführen.

Löslichkeit. In Wasser ist Stickstoffgas wenig löslich. 1 Vol. desselben absorbirt bei 0,76 m. Druck und $t^0 = 0{,}020346 - 0{,}00053887\,t + 0{,}000011156\,t^2$ Vol. Stickstoff, demnach bei

5°	0,01794 Vol.	
10°	0,01607 „	
15°	0,01478 „	
20°	0,01403 „	(Bunsen.)

Nach Carius nimmt 1 Vol. Alkohol bei $t^0 = 0{,}126338 - 0{,}000418\,t + 0{,}0000060\,t^2$ Vol. Stickstoff auf, also bei 20° 0,122378 Vol.

Eigentliche Absorptionsmittel für Stickstoff existiren nicht.

Erkennung. Der Stickstoff ist durch seine Nichtbrennbarkeit, durch sein Unvermögen, die Verbrennung zu unterhalten, durch seine Unlöslichkeit in den verschiedenen Absorptionsmitteln, wie überhaupt durch sein völlig indifferentes Verhalten so scharf charakterisirt, dass er sich mit anderen Gasen nicht verwechseln lässt, obwohl eigentliche Reagentien auf denselben nicht zu Gebote stehen.

Vierter Abschnitt.

Systematischer Gang der qualitativen Gasanalyse.

Wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich, ist das Verhalten der Gase gegen Reagentien im Allgemeinen ein sehr verschiedenartiges, doch weist unsre Kenntniss desselben gar manche Lücke auf und in vielen Fällen befinden wir uns in Verlegenheit, wie wir dieses oder jenes Gas mit Sicherheit nachweisen sollen, insbesondere dann, wenn es in nur geringer Menge zugegen ist. Scheint es zur Zeit fast unmöglich, ein Verfahren der qualitativen Gasuntersuchung festzustellen, welches allen Anforderungen zu entsprechen, allen Verhältnissen Rechnung zu tragen vermag, so führt doch schon der Versuch, dies zu thun, zu einem Gewinn: Zur Aufdeckung einer Menge herrschender Mängel und Unklarheiten, mit deren allmähliger Beseitigung sich auch ein vollkommener Untersuchungsgang herausbilden wird.

Von den vierundzwanzig Gasen, die hier in Berücksichtigung gezogen wurden und von denen man annehmen kann, dass sie bei technischen Operationen entstehen oder verwendet werden und denen man deshalb die Bezeichnung „Industriegase“ beilegen darf, können aus chemischen, wie aus practischen Gründen immer nur einige, nie alle, in irgend einem Gasgemisch enthalten sein.

Bevor man daher zur qualitativen Untersuchung eines solchen gasförmigen Gemenges schreitet, wird man sich zu vergegenwärtigen haben, welche Gase mit Wahrscheinlichkeit anwesend und welche mit Bestimmtheit abwesend sind. Schon die Art der Entstehung lässt hierauf einen Schluss ziehen. Das Zusammenwirken verschiedener Agentien am Entstehungsheerde des Gases, die Umsetzungen zwischen den Gasbestandtheilen selbst, die Temperatur, die Anwesenheit von Wasser, von Basen, von Säuren,

dies Alles vermag von Einwirkung auf die Beschaffenheit eines Gasgemisches zu sein und in gewissem Grade lässt sich diese Einwirkung vorhersagen.

So dürfen wir z. B. mit Sicherheit voraussetzen, dass in den Verbrennungsgasen, die wir dem Schornsteine eines gut geschürten Flammenofens entnehmen, kein Kohlenoxydgas enthalten ist, wie andrerseits die in einem Hohofen gebildeten Gase sauerstofffrei sein müssen; wir wissen ferner, dass Bleikammergase, in denen sich Untersalpetersäure oder salpetrige Säure vorfindet, keine schweflige Säure mehr enthalten können, oder dass das Auftreten von Stickoxyd neben überschüssigem Sauerstoff unmöglich ist. Wir haben keine Ursache, im Leuchtgase oder in Generatorgasen das Vorhandensein von Chlorwasserstoff, Fluorsilicium, Stickoxydul oder andern Oxyden des Stickstoffs zu vermuthen, während es umgekehrt geradezu überflüssig wäre, ein solches Gas besonders auf Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Ebenso wenig würden wir nöthig haben, ein Kilnsgas auf schweflige Säure, die Gase der Sulfatöfen auf Chlorwasserstoff, irgend ein Schürgas auf Stickstoff zu untersuchen. Dagegen kann bei der Untersuchung des Leuchtgases der Nachweiss von Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff von Wichtigkeit sein.

Vermag man aber auch aus der Entstehungsweise eines Gases und den Umständen, die dabei obwalteten, einen ohngefähren Schluss auf dessen Beschaffenheit zu ziehen, so hat man sich doch wohl davor zu hüten, diese Schlussfolgerung zu einer weitgehenden zu machen, wenn man nicht Irrthümern ausgesetzt sein will.

So könnte man sich der Meinung zuneigen, dass in einem glühenden, von reducirenden Gasen erfüllten Raume keine schweflige Säure zu bestehen vermöchte und doch scheint es ausser Zweifel zu liegen, dass solche bei der Verschmelzung von Steinen in Schachtöfen gebildet wird und, wenn nicht allenthalben, so doch in gewissen Zonen des Ofens auftritt. Zu den Gasen, die unter gewissen Umständen beim Schachtofenbetrieb entstehen, gehört auch der Arsenwasserstoff, welcher jederzeit nachgewiesen werden kann, wenn arsenhaltige Beschickungen bei Gegenwart von Wasser im Schachtofen niedergeschmolzen werden. Der zu seiner Bildung erforderliche Wasserstoff wird entweder dem Beschickungsmaterial oder dem oft feuchten Gebläsewind entnommen und dass durch erhöhte Wasserzufuhr auch die Arsenwasserstoff-

bildung vermehrt werden kann, geht daraus hervor, dass in einem Falle, wo bei einem mit Speiseschmelzung gehenden Schachtofen die Wasserform defect wurde, sich nicht allein ein deutlicher Arsenwasserstoffgeruch verbreitete, sondern auch der die Gicht bedienende Arbeiter besinnungslos wurde. Unter ganz ähnlichen Verhältnissen dürften sich Schwefelwasserstoff, Antimonwasserstoff, ja vielleicht Phosphorwasserstoff bilden.

Das Vorhandensein oder Fehlen von Wasser kann überhaupt von grossem Einfluss auf die Beschaffenheit eines Gasgemisches sein. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure können neben schwefliger Säure bestehen, wenn die Gase trocken sind, aber ein einziger Tropfen Wasser leitet die Umsetzung augenblicklich ein. [1]) In der Nähe der Dampfeinströmungsöffnungen der Bleikammern hat man eine Reduction der salpetrigen Säure zu Stickoxydul, ja zu Stickstoff, beobachtet, während sie im übrigen Kammerraum nicht weiter, als bis zur Bildung von Stickoxyd vorschreitet; umgekehrt kann die Oxydation des Stickoxyds unter verschiedenen Verhältnissen eine verschieden weitgehende sein und auch hier ist das Vorhandensein von Wasser nicht ohne Einfluss.

Auch die Verdünnung zweier im reinen Zustande rasch auf einanderwirkender Gase durch eine indifferente gasförmige Zwischenlagerung kann insofern Abweichungen herbeiführen, als sie die chemische Reaction verlangsamt, oder ganz verhindert. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure setzen sich, wenn man sie als reine Gase zusammenbringt, in nicht zu langer Zeit in Schwefel, Wasser und Pentathionsäure um, sich also scheinbar gegenseitig vernichtend; verdünnt man dieselben aber mit grossen Mengen Stickstoff oder Kohlensäure, so vermögen sie viele Stunden hindurch nebeneinander zu bestehen, ohne dass sie auf einander wirken.

Es sei endlich noch der merkwürdigen Dissociations-Erscheinungen gedacht, welche in dem Zerfallen eines Gases in hoher Temperatur und Rückbildung desselben bei niedrigeren Wärmegraden bestehen und die jedenfalls auf einer vorübergehenden Spaltung der Moleküle in Atome beruhen. Nimmt man eine solche Spaltung auch bei den elementaren Molekülen an, so erklärt diess die Steigerung der chemischen Verwandstchaft mit der Temperatur und die Affinität wäre dann eine Folge der Dissociation.

---

[1]) Vergl. „Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussacschen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken.“ Freiberg 1867.

Wahrscheinlich spielt die Dissociation bei der Entstehung der Industriegase eine weit grössere Rolle, als uns zur Zeit bekannt ist und schon deshalb muss ihr genaues Studium äusserst wünschenswerth erscheinen. Wir besitzen ein Gas, welches für dieses Studium besser geeignet scheint, als irgend ein andres und auf welches hier aufmerksam gemacht sein möge; es ist diess das Kohlenoxysulfid, dessen Entstehungs- und Zersetzungstemperaturen nahe an einander und überdiess ziemlich niedrig liegen. Auch die Untersalpetersäure erfährt leicht eine Lockerung und ein vorübergehendes Zerfallen in ihre Elementarbestandtheile.

Es geht aus dem vorstehend Gesagten zur Genüge hervor, dass man, bevor man zur Untersuchung eines Gasgemenges schreiten kann, alle Verhältnisse sorgfältig in Betracht ziehen muss, unter welchen dasselbe entstanden ist, wenn man sich nicht mit Arbeit beladen will, die sich in den meistsn Fällen mit Sicherheit als überflüssig voraussagen liess. Es darf überdiess ferner erwartet werden, dass ein solches umsichtiges Erwägen und Nachdenken noch weitergehende Vortheile im Gefolge haben werde, dass es, im Verein mit der Gasanalyse, mehr und mehr zur Aufklärung unsrer technisch-chemischen Processe und damit zu einer noch rationelleren Betreibung derselben führen werde.

I. Vorprüfung.

Man sammelt das zu prüfende Gas im Kautschukballon oder Glasgasometer und lässt es hierauf unter Druck aus einer feinen Spitze ausströmen. Vorher führt man es durch eine U-Röhre mit entwässertem, neutralem Chlorcalcium, worin es getrocknet wird; von da passirt es eine kleine mit Drahtnetzscheiben erfüllte Röhre, welche bei der Entzündung explosiver Gasgemische das Zurückschlagen der Flamme verhindert und die mittelst eines durchbohrten Pfropfens auf das mit Fuss versehene Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist. Dieselbe trägt andrerseits das Ausmündungsrohr, einfach ein dünnes zu sehr feiner Spitze ausgezogenes Glasröhrchen. (Fig. 20.)

Man prüft das Gas

1. vor der Entzündung

und, falls es brennbar ist,

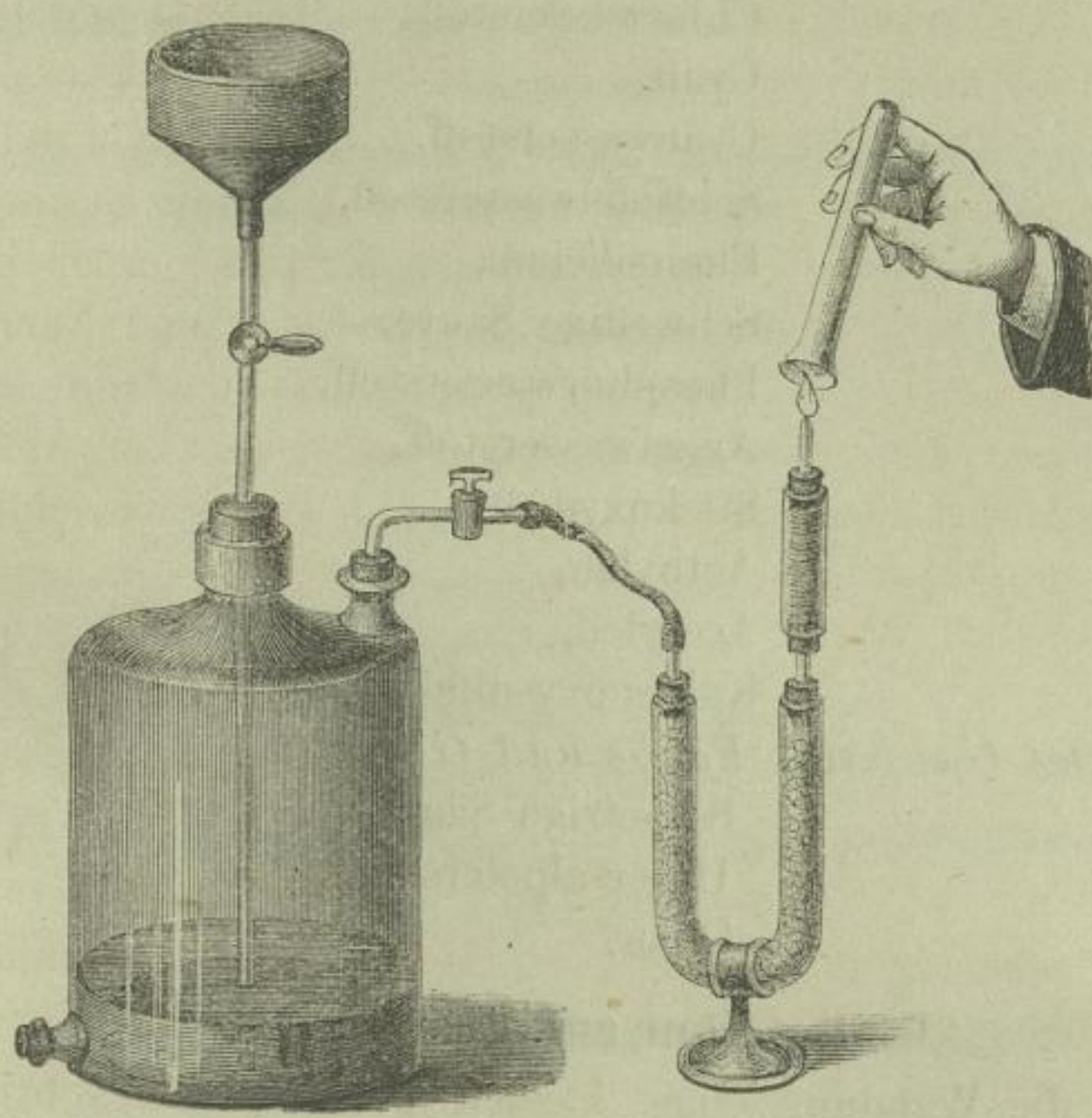
2. nach der Entzündung.

I. Prüfung vor der Entzündung.

A. Prüfung auf Farbe und Geruch.

Die Farbe des fraglichen Gasgemenges beurtheilt man am sichersten, indem man durch die ganze Füllung des Gasometers hindurchsieht. Hatte man das Gas im Kautschukballon aufgefangen, so legt man vor diesen eine leere Glasflasche und bläst in diese so lange Gas ein, bis die Luft verdrängt ist.

Fig. 20.



Der Geruch lässt sich wahrnehmen, indem man über die Ausströmungsspitze einen leeren, trocknen Probircylinder hält und hierauf die Hähne des Gasometers oder Ballons kurze Zeit öffnet. (Fig. 20.) Das Gas strömt unter Druck ein und verdrängt die im Probirglase enthaltene Luft in hinlänglichem Maasse, so dass dieses sich mit einer kleinen Riechprobe füllt.

Wenn man von einer näheren Bezeichnung der beobachteten Farbe und des vorhandenen Geruchs Abstand nimmt, so kann man unter verschiedenen Verhältnissen das Vorhandensein folgender Gase vermuthen:

a. Das Gas ist farblos und geruchlos:

Kohlensäure, [1])
Antimonwasserstoff,
Sauerstoff,
Kohlenoxyd,
Wasserstoff,
Grubengas,
Stickstoff,
Stickoxydul.

b. Das Gas ist farblos aber es besitzt Geruch:

Ammoniak,
Chlorwasserstoff,
Cyan,
Cyanwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Stickoxyd, [2])
Aethylen,
Acetylen,
Kohlenoxysulfid.

c. Das Gas besitzt Farbe und Geruch:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor.

B. Reaction auf Pflanzenfarben.

An die Wandung eines kleinen Probircylinders bringt man einerseits einen Streifen blaues, andrerseits einen Streifen rothes Lackmuspapier, feuchtet beide mit destillirtem Wasser an und hält das Probirglas kurze Zeit über die geöffnete Ausströmungsspitze. (Fig. 20.)

a. Weder der blaue noch der rothe Papierstreifen wird verändert; neutrale Reaction:

Cyan,
Phosphorwasserstoff,

[1]) Der Geruch der Kohlensäure ist zu schwach, um sicher wahrgenommen werden zu können.

[2]) Bei der Vorprüfung auf Stickoxyd kommt, da die Luft nie abgeschlossen ist jederzeit dessen Oxydationsproduct zur Geltung.

Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff,
Sauerstoff,
Kohlenoxyd,
Stickoxydul,
Wasserstoff,
Grubengas,
Aethylen,
Acetylen,
Stickstoff.

b. Der blaue Papierstreifen bleibt unverändert, der rothe wird gebläut; Alkalische Reaction:

Ammoniak.

c. Der rothe Papierstreifen bleibt unverändert, der blaue wird geröthet; saure Reaction:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlorwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure,
Stickoxyd,
Kohlenoxysulfid.

d Der blaue, wie der rothe Papierstreifen wird gebleicht:

Chlor.

C. Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier.

Man bringt einen Streifen Jodkaliumstärkepapier in einen Probircylinder, feuchtet ihn mit Wasser an und hält ihn über das ausströmende Gas. (Fig. 20.)

Es tritt Bläuung ein:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor,
Stickoxyd.

D. Verhalten gegen Silberlösung.

Man schwenkt einen Probircylinder mit einer verdünnten, ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber aus, lässt

den Ueberschuss abfliessen und hält den Cylinder über das ausströmende Gas. (Fig. 20.)

Es entsteht ein braunschwarzer metallisch glänzender Beschlag:

Schwefelwasserstoff,
Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff,
Kohlenoxysulfid.

E. Verhalten gegen Barytwasser.

Man schwenkt einen Probircylinder mit Barytwasser aus und hält ihn nach dem Ablaufen des Ueberschusses über das ausströmende Gas. (Fig. 20).

Seine innere Wandung beschlägt mit einem weissen Hauche:

Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure,
Kohlenoxysulfid.

F. Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Man hält einen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeschwenkten Probircylinder über die Ausströmungsöffnung. (Fig 20.)

Es bilden sich weisse Nebel:

Ammoniak.

G. Verhalten gegen Ammoniak.

Man hält einen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgeschwenkten Probircylinder über die Ausströmungsöffnung. (Fig. 20.)

Es bilden sich weisse Nebel:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor,
Chlorwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Stickoxyd.

H. Prüfung des Gases auf seine Brennbarkeit und sein Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten.

Um ein Gas auf seine Brennbarkeit zu prüfen, nähert man der Ausströmungsöffnung eine Flamme und verändert dabei die

Menge des austretenden Gases durch langsames Drehen des Hahnes. Das Gas entzündet sich dabei entweder leicht und brennt von selbst fort, oder es zeigt die Verbrennungserscheinung nur vorübergehend, so lange es mit der Flamme in Berührung ist, oder endlich, es zeigt gar keine Brennbarkeit. Ein Zurückschlagen der Flamme kommt bei hinlänglichem Druck selten vor und wird durch die Drahtnetzeinschaltung ungefährlich gemacht.

Die Leuchtkraft einer Flamme kommt hierbei nicht, oder nur undeutlich zur Wahrnehmung, theils weil das entzündete Gas einer sehr feinen Spitze entströmt und hinreichenden Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung findet, theils weil die Flamme durch das Vorhandensein andrer, verdünnend wirkender Gase sehr leicht entleuchtet wird. Ebenso lässt sich in den seltensten Fällen durch Abkühlung der Flamme (Einhalten eines Stücks Bisquitporcellans) die Ausscheidung fester Stoffe (Russ, Arsen, Antimon) herbeiführen, wie denn auch feste Verbrennungsproducte (Phosphorsäure, Arsenige Säure, Antimonige Säure) schwierig und nur dann erkennbar sind, wenn sie in beträchtlicher Menge auftreten. Es bleiben deshalb diese Erkennungsmittel, als nur ausnahmsweise verwerthbar, im Nachfolgenden unberücksichtigt.

Handelt es sich darum, darzuthun, ob ein Gas die Verbrennung unterhält, so verfährt man folgendermaassen:

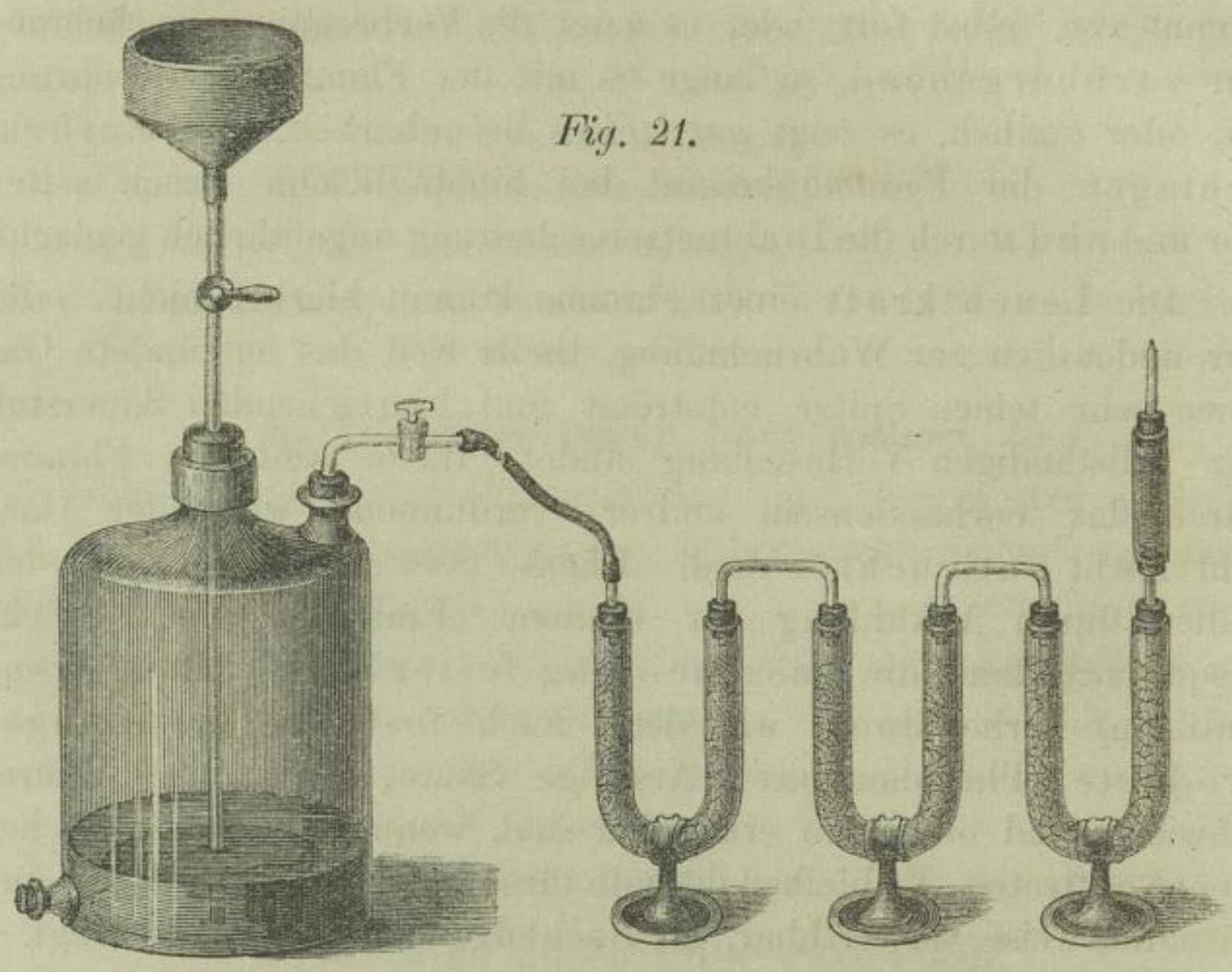
Ein Stäbchen Sprengkohle wird zum Glimmen gebracht und der glühende Theil in das ausströmende Gas gehalten, wobei man wiederum den Gaszufluss durch entsprechende Hahndrehung vermehrt und vermindert Aus dem lebhafteren Aufglühen der Kohle, welches bis zum Funkensprühen gehen kann, oder andrerseits der Bildung eines schwarzen Fleckens inmitten des glimmenden Theils oder endlich dem vollständigen Verlöschen der Kohle lässt sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Beschaffenheit des Gases in letztgenannter Hinsicht schliessen.

Die Brennbarkeit eines Gases schliesst das Vorhandensein nichtbrennbarer Bestandtheile nicht aus und ebenso kann umgekehrt die verbrennungunterhaltende Wirkung eines Gases durch das Vorhandensein eines Ueberschusses von andern in entgegengesetzter Weise wirkenden Stoffen verdeckt werden.

Um jedoch diese abschwächende Wirkung aufzuheben, wiederholt man dasselbe Experiment unter etwas veränderten Verhältnissen. Man schaltet zwischen den Gasometer und das Chlorcalciumrohr eine, oder besser zwei U-Röhren, ein, welche mit grobzerstossenem Aetzkali gefüllt sind. (Fig. 21.) Von diesem wird eine grosse

Anzahl Gase zurückgehalten, die jene störende Verdünnung herbeiführen und deren Beseitigung um deshalb unbedenklich ist, weil

Fig. 21.



dieselben schon vorher nachgewiesen worden waren, z. B. Kohlensäure durch Barytwasser, Schwefelwasserstoff durch Silberlösung, Chlorwasserstoff durch Ammoniak u. s. w. Es werden

absorbirt:	nicht absorbirt:
Salpetrige Säure,	Ammoniak, [1])
Untersalpetersäure,	Phosphorwasserstoff,
Chlor,	Arsenwasserstoff,
Chlorwasserstoff,	Antimonwasserstoff, [2])
Cyan,	Sauerstoff,
Cyanwasserstoff,	Kohlenoxyd,
Schwefelwasserstoff,	Stickoxyd,
Fluorsilicium,	Wasserstoff,
Schweflige Säure,	Grubengas,
Kohlensäure.	Aethylen,
	Acetylen,
	Stickstoff,
	Stickoxydul,
	Kohlenoxysulfid. [3])

[1]) Ammoniak wird in gewissem Grade vom Chlorcalcium zurückgehalten.
[2]) Antimonwasserstoff wird zum Theil vom Kaliumhydroxyd zersetzt.
[3]) Kohlenoxysulfid wird in geringem Grade zurückgehalten.

Bei dieser Abänderung zeigt sich nun sehr oft, dass Gasgemische, die vorher sich nicht entzünden liessen, brennen, oder dass solche, welche das Verbrennen nicht unterhalten, die Sprengkohle zum deutlichen Erglühen bringen.

2. Prüfung nach der Entzündung.

Sobald ein Gas Brennbarkeit zeigt, unterwirft man auch sein Verbrennungsproduct einer Prüfung und gelangt dadurch zu weiteren Resultaten.

A. Verhalten bei Abkühlung der Flamme.

Man hält einen kleinen Metallspiegel (p. 27) dicht über die Flamme. Von vorhandenen brennbaren Gasen geben dann die wasserstoffhaltigen einen äusserst deutlich wahrnehmbaren *Beschlag von Wassertröpfchen.*

a. Der Spiegel wird bethaut:	*b. Der Spiegel wird nicht bethaut:*
Ammoniak,	Kohlenoxyd,
Phosphorwasserstoff,	Kohlenoxysulfid.
Arsenwasserstoff,	
Antimonwasserstoff,	
Wasserstoff,	
Grubengas,	
Aethylen,	
Acetylen.	

B. Verhalten gegen Barytwasser.

Man hält einen mit Barytwasser ausgeschwenkten Probircylinder über die Flamme.

Seine innere Wandung beschlägt mit einem weissen Hauche:

Kohlenoxyd,
Grubengas,
Aethylen,
Acetylen,
Kohlenoxysulfid.

C. Verhalten gegen Ammoniak.

Man hält einen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgeschwenkten Probircylinder über die Flamme.

Es bilden sich weisse Nebel:

Kohlenoxysulfid.

II. Eigentliche Untersuchung.

Nachdem man mit Hülfe der Vorprüfung ein Anhalten über die ohngefähre Beschaffenheit des zu untersuchenden Gases gewonnen und das Vorhandensein oder Fehlen einzelner Gruppen und Gruppenglieder constatirt hat, schreitet man zur eigentlichen Untersuchung. Diese ist mit Erfolg nur dann ausführbar, wenn man nach einem bestimmten Schema arbeitet und um diess thun zu können, bedarf es der mehrerwähnten Eintheilung der Gase in Gruppen.

Bei dem Versuche, eine solche Eintheilung aufzustellen, ward die Absorptionsfähigkeit gewisser Flüssigkeiten für die verschiedenen Gase zum Anhalten genommen und so unvollkommen und lückenhaft das Ergebniss dieser ersten Bestrebung auch erscheinen mag, so wolle man über dieselbe doch nachsichtig urtheilen, erwägend, dass es eben nur ein wohlgemeinter Versuch ist, welcher hier vorliegt, aus dem sich im Laufe der Zeit erst Vollkommenes entwickeln soll.

Sämmtliche Industriegase würden sich hiernach in sieben Gruppen vertheilen lassen und zwar in folgender Weise:

Erste Gruppe.

Durch Schwefelsäure absorbirbare Gase:

Ammoniak,
Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure.

Zweite Gruppe.

Durch Kalilauge absorbirbare Gase:

Chlor,
Chlorwasserstoff,
Cyan,
Cyanwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure.

Dritte Gruppe.

Durch salpetersaures Silber absorbirbare Gase:

Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff.

Vierte Gruppe.

Durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung absorbirbare Gase:

Sauerstoff.

Fünfte Gruppe.

Durch Kupferchlorür in salzsaurer Lösung absorbirbare Gase:

Kohlenoxyd.

Sechste Gruppe.

Durch Eisenoxydullösungen absorbirbare Gase:

Stickoxyd.

Siebente Gruppe.

Durch Flüssigkeiten nicht (oder wenig) absorbirbare Gase:

Stickoxydul,
Wasserstoff,
Kohlenwasserstoff, { Grubengas. Aethylen. Acetylen. }
Kohlenoxysulfid,
Stickstoff

Der Gang der Untersuchung besteht nun darin, dass man eine Gruppe nach der anderen zur Absorption bringt, wobei sich das Vorhandensein der verschiedenen Gruppenglieder entweder sogleich kundgiebt, oder hinterher in der Absorptionsflüssigkeit nachgewiesen werden kann, und dass man den zuletzt übrig bleibenden, nicht absorbirbaren Theil, welcher die siebente Gruppe umfasst, auf dem Wege der Verbrennung in absorbir- und erkennbare Verbindungen umwandelt.

Bei der grossen Anzahl der Gase, welche hier in Frage kommt, bedarf es natürlich eines ziemlich umfänglichen Apparates, wenn es gelten sollte, diese Gase sämmtlich nachzuweisen. Die am Schlusse beigegebene Tafel zeigt denselben in allen seinen Einzelnheiten, wie sie der Reihenfolge nach sogleich näher beschrieben werden sollen. Es muss aber von vornherein bemerkt werden, dass dieser Apparat das Vorhandensein und den Nachweis sämmtlicher Gase voraussetzt, ein Fall, der nie vorkommt, ja aus naheliegenden Gründen überhaupt nicht vorkommen kann. Deshalb wolle man sich durch die anscheinende Umfänglichkeit dieses Untersuchungsapparates nicht abschrecken lassen, denn in den meisten Fällen wird er eine bedeutende Vereinfachung erfahren,

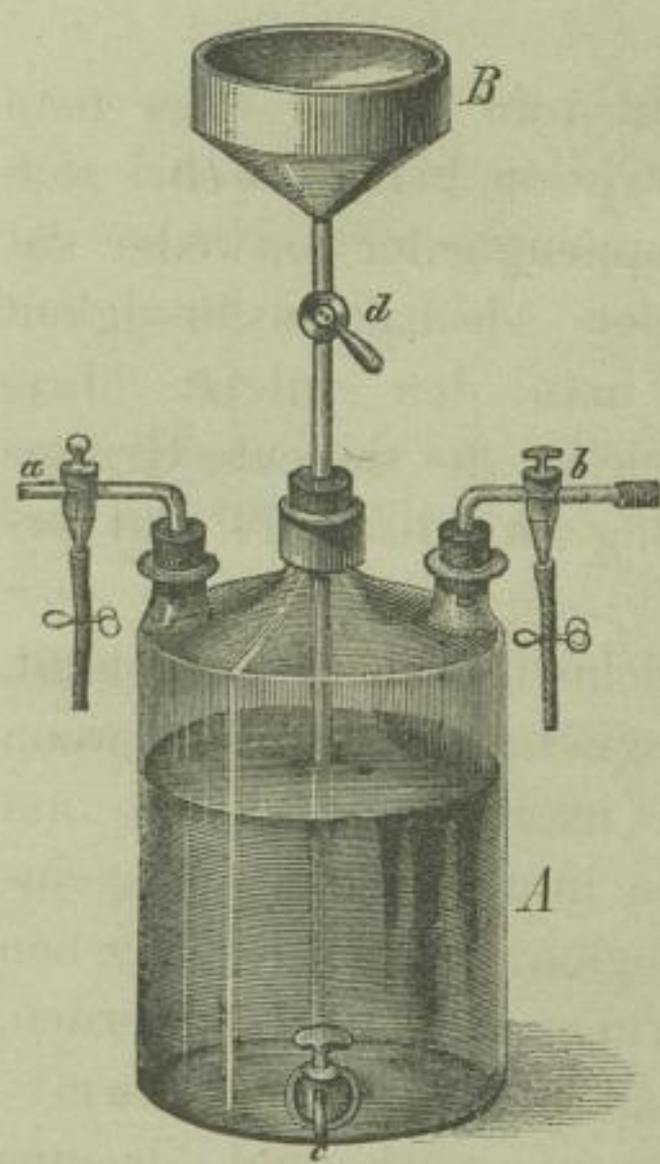
was selbstverständlich auch eine Kürzung der Arbeit in sich schliesst. Welche Apparatentheile eingeschaltet werden müssen und welche mit Sicherheit weggelassen werden können, das kann man theils aus der Entstehungsart des Gases, theils aus den Ergebnissen der Vorprüfung schliessen.

Das Arrangement des Untersuchungsapparates für ein Gasgemenge, in welchem sämmtliche Gruppen und Gruppenglieder als vorhanden angenommen werden, ist in allgemeinen Zügen folgendes:

Der Gasometer[1]) *G* (s. die am Schlusse beigegebene Tafel) enthält das zu untersuchende Gasgemenge, abgesperrt durch Wasser oder auch durch eine dünne Oelschicht, deren Niveau sich durch nachfliessendes Wasser in dem Maasse verändert, als das Gas austritt. An den Gasometer schliesst sich eine Reihe von Absorptionsapparaten, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt sind und den Zweck haben, die Gase der Gruppen 1 bis 6 zurückzuhalten.

Das anfänglich bis an die Hahnschlüssel mit ausgekochtem Wasser gefüllte Gefäss *A* (Fig. 22) bildet den Sammelbehälter für diejenigen Gasbestandtheile, welche der siebenten Gruppe angehören und somit nicht zur Absorption gelangen. Bevor man diese darin ansammeln kann, ist es nöthig, die in den ja nur theilweise gefüllten Absorptionsgefässen verbliebene Luft zu verdrängen. Es geschieht diess, indem man das Gas in langsamem Strome, Blase für Blase aus dem Gasometer in die Absorptionsgefässe treten lässt, während der Hahn *a* am Gefässe *A* die aus Fig. 23 ersichtliche Stellung erhält, so dass also bei geöffnetem Quetschhahn die durch das Gas verdrängte Luft durch die Längsbohrung des Hahnschlüssels entweichen kann. Nach zehn bis fünfzehn Minuten ist dieses geringe Luftquantum mit Sicherheit beseitigt und nun giebt man dem Hahn *a* die Stellung Fig. 24, so dass also der nicht absorbirbare Theil in das Gefäss *A*

Fig. 22.



[1]) Wenn Sperrflüssigkeiten vermieden werden müssen, so kommt an Stelle des Gasometers der Kautschukballon in Anwendung.

übertritt. Alle andren Hähne der Sammelflasche müssen geschlossen sein, mit Ausnahme des Hahnes *c*, welcher in einen engen Kautschukschlauch mit aufgebogenem Glasröhrchen mündet, durch welches das verdrängte Wasser in ein untergestelltes Glas abfliesst.

Fig. 23.

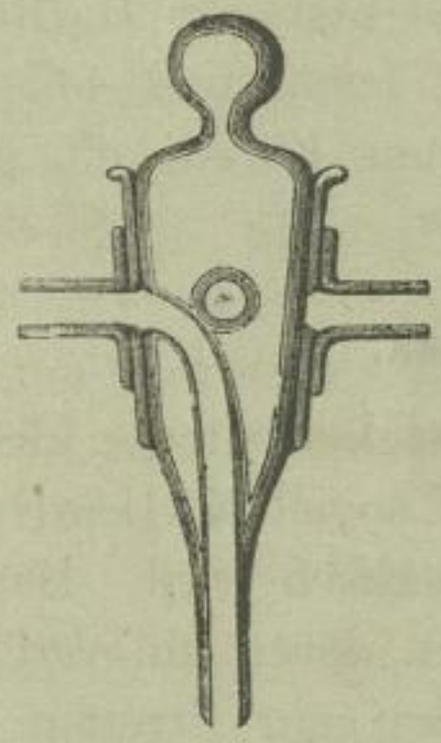
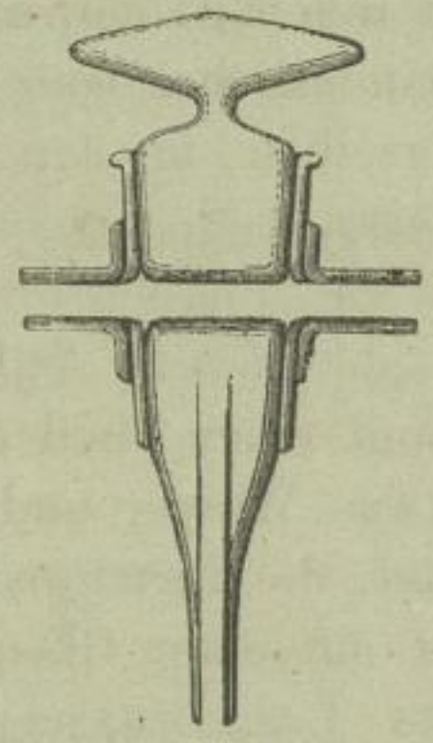


Fig. 24.



Ist die Operation in solcher Weise einmal eingeleitet und hat man sich vorher von dem dichten Schluss des Apparats überzeugt, so kann man den Versuch unbedenklich sich selbst überlassen, so lange, bis ein hinlängliches Volumen nicht absorbirbaren Gases im Gefässe *A* angesammelt ist Wenn diess geschehen, so werden sämmtliche Hähne des Gasometers *G* und des Sammelgefässes *A* abgesperrt und sodann zum genaueren Nachweis der Glieder der siebenten Gruppe geschritten, in der Weise, wie diess unten beschrieben werden soll.

Zu erwähnen ist noch, dass eine zuverlässige und nachhaltige Regulirung des Gasstromes sich durch gläserne Schlüsselhähne allein nicht gut erreichen lässt. Deshalb empfiehlt es sich, diese Regulirung durch eingeschaltete Schraubenquetschhähne vorzunehmen und dabei die Schlüsselhähne gänzlich zu öffnen.

Gang der eigentlichen Untersuchung.

Erste Gruppe.

Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

Die erste Gruppe umfasst diejenigen Gase, welche durch Schwefelsäure absorbirbar sind. Ammoniak tritt mit den übrigen

Gruppengliedern selten gemeinsam auf; hat man es mit ihm allein zu thun, so bedient man sich als Absorptionsflüssigkeit einer beliebig verdünnten Schwefelsäure; gilt es dagegen, salpetrige Säure oder Untersalpetersäure zu absorbiren, so ist die Einhaltung einer bestimmten Concentration unbedingtes Erforderniss und zwar wendet man Schwefelsäure von 1,70 Sp. Gew. = 60° B. an, mit welcher man den Kaliapparat *e* bis fast zur Hälfte füllt. Die Absorption sämmtlicher Gase erfolgt leicht und vollständig; der Nachweis derselben in der erhaltenen Flüssigkeit geschieht in folgender Weise:

a. Ammoniak.

Man bringt einen Theil der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, setzt etwas Wasser und hierauf soviel Kalkmilch zu, dass diese vorwaltet, die Reaction also alkalisch wird. Das Becherglas bedeckt man mit einer Glasplatte, an deren unterer Fläche sich etwas rothes Lackmuspapier oder ein Streifen Curcumapapier befindet, welche man angefeuchtet hat. Wenn sich nach einiger Zeit das Lackmuspapier bläut, oder das Curcumapapier braun färbt, so war Ammoniak zugegen. Grössere Ammoniakmengen lassen sich bei dieser Behandlungsweise schon durch den Geruch oder auf die Weise erkennen, dass man einen mit conc. Salzsäure benetzten Glasstab in das Becherglas einführt, wobei die characteristischen Salmiaknebel auftreten müssen.

b. Salpetrige Säure.

Zu einer Probe der Absorptionsflüssigkeit setzt man wenige Tropfen Wasser: die Entwickelung gelbrother Dämpfe und die gleichzeitige Grünfärbung der Flüssigkeit deutet auf das Vorhandensein namhafter Mengen salpetriger Säure. Zeigt sich diese Erscheinung nicht, so fügt man etwas mehr Wasser und sodann etwas Jodkalium und Stärkelösung zu. Anwesende salpetrige Säure bewirkt dann sogleich Blaufärbung der Flüssigkeit. Man muss sich jedoch hierbei vergewissern, dass nicht andre jodausscheidende Substanzen, wie Chlor oder Eisenoxyd, zugegen waren, welches letztere z. B. in Gestalt von Flugstaub übergerissen und zur Lösung gelangt sein konnte. Selbstverständlich ist ausserdem, dass man sich eines reinen, namentlich jodsäurefreien Jodkaliums bediene.

Auch durch andre Reagentien lässt sich ein Gehalt der vorgeschlagenen Schwefelsäure an salpetriger Säure erkennen. Eine

verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium wird dadurch augenblicklich entfärbt. Auch diese Reaction kann zu Irrthümern führen, wenn das Gasgemenge andre reducirende Substanzen, z. B. schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff enthält, die sich stets in gewissem Grade in der Schwefelsäure lösen. [1]) In solchem Falle empfiehlt es sich, die Absorptionsflüssigkeit einige Zeit zu erhitzen, wodurch jene Gase beseitigt werden, während die salpetrige Säure selbst von siedender Schwefelsäure zurückgehalten wird.

Ueberschichtet man die Absorptionsflüssigkeit mit etwas Eisenvitriollösung, so zeigt die Entstehung einer braunschwarzen Zone, oder diejenige dunkler Wolken, das Vorhandensein von salpetriger Säure an.

c. Untersalpetersäure.

Die vorstehenden Reactionen auf salpetrige Säure gelten ebensowohl für die Untersalpetersäure, so dass sie wohl zur Erkennung des einen oder des andern dieser Körper, nicht aber zur Unterscheidung beider dienen können.

Erwärmt man aber Schwefelsäure von 1,70 Sp, Gew., die sowohl salpetrige Säure, als Untersalpetersäure enthält, längere Zeit gelinde, so verflüchtigt sich alle Untersalpetersäure, während sämmtliche salpetrige Säure von der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Ueberdiess verräth sich das Vorhandensein von Untersalpetersäure, wenn ihre Menge irgendwie beträchtlich ist, schon durch die eintretende Gelbfärbung der vorgeschlagenen Schwefelsäure; durch salpetrige Säure wird keine Farbenveränderung hervorgerufen.

Um die Untersalpetersäure zur Austreibung zu bringen und sie durch Reagentien nachzuweisen, erwärmt man ca. 5 cc. der Schwefelsäure, welche hierbei nicht verdünnt werden darf, in einem Probircylinder und bringt dabei in dessen Hals einen Streifen angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier. War Untersalpetersäure vorhanden, so tritt Bläuung des Papiers ein. In der den Rückstand bildenden Schwefelsäure kann dann etwa vorhanden gewesene salpetrige Säure ebenfalls noch nachgewiesen werden.

Sollte die als Absorptionsmittel verwendete Schwefelsäure noch andere Gase aufgenommen haben, welche ebenfalls auf

[1]) Schwefelwasserstoff wird in geringem Maasse von Schwefelsäure von 1,70 Sp. G. aufgenommen, erleidet aber durch diese eine allmählige Zersetzung, indem sich Schwefel abscheidet und schweflige Säure gebildet wird.

Jodkalium zersetzend wirken, so führt man die sich beim Erwärmen entwickelnden Dämpfe der Untersalpetersäure durch ein aufgesetztes Gasleitungsrohr ab, dessen Ausmündung in wenig concentrirte Schwefelsäure eintaucht. Nach beendeter Operation überschichtet man letztere mit Eisenvitriollösung und erhält bei Anwesenheit von Untersalpetersäure die characteristische dunkelbraune Färbung.

Zweite Gruppe.

Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium Schweflige Säure, Kohlensäure.

Sämmtliche Glieder der zweiten Gruppe sind durch eine Auflösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd absorbirbar.

Die Absorptionseinrichtung wird durch die beiden Gefässe *f* und *g* gebildet. Das Gefäss *f* ist eine einfache Waschflasche, die zu einem Drittel mit Wasser gefüllt ist. Sie dient namentlich zur partiellen Absorption und vorläufigen Erkennung derjenigen Gase, welche Geruch besitzen, könnte also eigentlich in allen Fällen wegbleiben, wo man sicher ist, es nur mit geruchlosen Gasen zu thun zu haben. Immerhin ist es nothwendig, sie einzuschalten, denn ihr Inhalt giebt oft willkommenen Aufschluss über die Gase, die in *g* zur eigentlichen und vollkommenen Absorption gelangen. Nicht der Geruch des Wassers allein ist es, welcher den oder jenen Gasbestandtheil, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Chlor, schweflige Säure, zu verrathen vermag, auch andere Erscheinungen, z. B. der Eintritt der sauren Reaction, vermag das Vorhandensein gewisser Gase anzudeuten. Auch kommt es vor, dass sich innerhalb des Wassers selbst Reactionen vollziehen, welche bestimmte Schlussfolgerungen zulassen. So können z. B. schweflige Säure und Schwefelwasserstoff im Gaszustande länger neben einander bestehen, als man gewöhnlich annimmt; sobald aber ein Gemenge dieser Gase durch Wasser geleitet und dadurch in Lösung übergeführt wird, erfolgt sogleich Umsetzung, welche sich durch den Eintritt einer opalisirenden Schwefeltrübung kundgiebt. Unerlässlich nothwendig ist die Einschaltung des mit Wasser beschickten Gefässes *f*, wenn man in einem Gase Chlor und Chlorwasserstoff nebeneinander nachweisen will, oder endlich, wenn es sich um die Prüfung auf Fluorsilicium handelt.

Die vollkommene Absorption der Gase der zweiten Gruppe vollzieht sich in der Vorlage *g*, als welche man wiederum zweckmässig einen Mitscherlichschen Kaliapparat wählt. Derselbe wird mit einer Auflösung von reinem Kaliumhydroxyd gefüllt, welche man durch Zusatz von Barytwasser völlig von Kohlensäure befreit und nach dem Abklären in eine Flasche gefüllt hatte, auf welche mittelst Kautschukpropfens ein mit Natronkalk beschicktes Rohr aufgesetzt wurde. (Fig. 25)

Fig. 25.

Um vollkommener Absorption sicher zu sein, wählt man diese Lösung ziemlich concentrirt (1,25 bis 1,30 Sp. G.) und bei starkem Vorwalten der Gase der zweiten Gruppe kann es sich sogar nöthig machen, zwei derartige Kaliapparate anzuwenden.

Wenn der Versuch beendet ist, nimmt man die Prüfung auf die einzelnen zur Absorption gelangten Gasbestandtheile in folgender Weise vor:

Zunächst öffnet man das Gefäss *f* und prüft das darin enthaltene Wasser auf Farbe, Geruch und Reaction. Erscheint die Flüssigkeit trübe, opalisirend, so deutet dies auf eine Ausscheidung von Schwefel, zeigen sich darin weisse Flocken, so bestehen diese aus Kieselsäure, ein Beweis, dass im Gase Fluorsilicium enthalten war. Im Falle einer Trübung sucht man den Niederschlag durch Schütteln oder Erwärmen zu verdichten, filtrirt hierauf und untersucht sowohl Niederschlag als Filtrat (s. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium). War das vorgeschlagene Wasser klar geblieben, so kann man es mit dem Inhalte von *g* vereinigen; jedenfalls aber stellt man einen Theil desselben zurück, um ihn, wenn nöthig, gesondert zu untersuchen.

a. Chlor.

Chlor verräth sich schon in geringen Mengen durch den Geruch und seine bleichende Wirkung auf Lackmuspapier, welche sich an dem in der Waschflasche *f* befindlichen Wasser wahrnehmen lassen. Es kann ferner in diesem, wie auch in der in *g* enthaltenen alkalischen Flüssigkeit nachgewiesen werden,

indem man etwas Jodkalium und Stärkelösung zufügt und hierauf mit Schwefelsäure ansäuert. Der Eintritt der blauen Jodstärkereaction liefert dann den Nachweis für sein Vorhandensein.

b. Chlorwasserstoff.

Man säuert die in *g* befindliche Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fügt etwas Silbernitrat zu. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Einen ähnlichen Niederschlag erzeugt auch Cyanwasserstoff, welcher sich leicht auf andre Weise erkennen lässt (s. d.). Ist Cyanwasserstoff gefunden worden, so muss man den durch salpetersaures Silber erhaltenen Niederschlag auswaschen und glühen. Man behandelt ihn hierauf mit verdünnter Schwefelsäure und einem Stückchen reinen Zinks. Nach längerer Einwirkung giesst man die klare Flüssigkeit ab und versetzt sie auf's Neue mit Silberlösung; entsteht dabei abermals ein weisser, käsiger Niederschlag, so rührt derselbe einzig vom Chlorwasserstoff her.

Hat man Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen, so verwendet man die in der Waschflasche *f* enthaltene Flüssigkeit zur Untersuchung. Man schüttelt einen Theil derselben mit Quecksilber, bis aller Geruch verschwunden ist, filtrirt das gebildete Quecksilberchlorür ab und prüft das Filtrat durch Zusatz von salpetersaurem Silber. Eine Trübung oder die Bildung eines Niederschlags, der auch beim Hinzufügen von Salpetersäure nicht verschwindet, zeigt das Vorhandensein von Chlorwasserstoff an.

c. Cyan.

Leitet man Cyangas durch Kalilauge, so wird es vollkommen absorbirt unter gleichzeitiger Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kalium:

$$2\,CN + 2\,KHO = K(CN) + K(CN)O + H_2O.$$

Die Flüssigkeit wird also in Folge ihres Gehaltes an Cyankalium ganz die beim Cyanwasserstoff beschriebenen Reactionen geben. Abweichend dagegen ist das Verhalten der gleichzeitig entstandenen Cyansäure und dieses dient als Erkennungsmittel für vorhanden gewesenes Cyan und zur Unterscheidung von etwa gleichzeitig auftretendem Cyanwasserstoff, der sich schon durch den Geruch des in der Waschflasche *f* enthaltenen Wassers verräth.

Wird nämlich ein Theil der vorgeschlagenen Kalilauge behufs ihrer Untersuchung auf Cyansäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Vorwalten versetzt, so spaltet sich die Cyansäure

im Momente des Freiwerdens in Kohlensäure und Ammoniak. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen und zeigt dabei einen eigenthümlichen stechenden Geruch, welcher an denjenigen eines Gemenges von Essigsäure und schwefliger Säure erinnert und von etwas unzersetzter Cyansäure herrührt. Besonders aber ist es das zweite Zersetzungsproduct, das Ammoniak, dessen Nachweis das ursprüngliche Vorhandensein von Cyansäure, und damit von Cyan, verräth. Um es frei zu machen, übersättigt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Kalkmilch und bedient sich zu seiner Erkennung der oben (S. 132) angegebenen Methoden.

d. Cyanwasserstoff.

Zeigt der Inhalt der Waschflasche *f* den Geruch nach bittren Mandeln, so kann mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Cyanwasserstoff geschlossen werden, welcher dann in *g* unter Bildung von Cyankalium zur vollständigen Absorption gelangt ist. Um die Blausäure in der vorgeschlagenen Kalilauge nachzuweisen, kann man sich einer der nachstehenden Reactionen bedienen:

Man versetzt einen Theil der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung, der man etwas Eisenchlorid zugefügt hatte, erwärmt gelinde und säuert hierauf mit Salzsäure an. War Cyanwasserstoff zugegen, so verwandelt sich der anfänglich entstandene schmutzige Niederschlag in reines Berlinerblau. Spuren von Cyanwasserstoff rufen in solchem Falle anfänglich nur eine Grünfärbung der Flüssigkeit hervor, doch setzt sich das gebildete Eisencyanürcyanid nach hinlänglichemStehen als tiefblauer Niederschlag daraus ab.

Oder man säuert einen Theil der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure an, macht hierauf mit Ammoniak schwach alkalisch und fügt einige Tropfen gelbes Schwefelammonium zu. Hierauf erwärmt man in einer kleinen Porzellanschaale so lange, bis die anfänglich gelbliche Mischung farblos geworden und somit der Schwefelammonium-Ueberschuss vollkommen verflüchtigt ist. Etwa vorhanden gewesener Cyanwasserstoff befindet sich nun in Gestalt von sulfocyansaurem Ammonium in der Lösung und nach deren Ansäuerung giebt Eisenchlorid damit die bekannte blutrothe Färbung, durch welche sich schon sehr geringe Mengen Blausäure mit Sicherheit erkennen lassen.

e. Schwefelwasserstoff.

Das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff in einem Gase verräth sich meist schon durch den Geruch, welchen man beim

Oeffnen des Gefässes *f* wahrnimmt. Sicher vermag man es darzuthun, wenn man in dieses einen Streifen Bleipapier einhängt. Derselbe erleidet dann schon bei Anwesenheit höchst geringer Mengen Schwefelwasserstoff eine Bräunung und überzieht sich nach und nach mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei. Auch das in *f* enthaltene Wasser nimmt den Geruch des Schwefelwasserstoffs an und giebt mit essigsaurem Blei einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung.

Bemerkenswerth ist, dass das Schwefelwasserstoffgas lange neben schwefliger Säure zu bestehen vermag, wenn Beide durch andre, indifferente Gase, wie Kohlensäure, Stickstoff, selbst Luft, stark verdünnt sind. Auch die Sättigung eines solchen Gasgemisches mit Wasserdampf führt die bekanntlich mit Schwefelausscheidung verbundene Umsetzung der beiden Körper nur langsam herbei. Es wurde diese Beobachtung oft gemacht, als man versuchte, die Verbrennungsgase einer Ultramarinfabrik, deren Gehalt an schwefliger Säure zwischen 0,1 und 2,5 Vol. Proc. schwankte, durch einen Regen von Schwefelnatriumlösung zur Absorption zu bringen. Es fand hierbei, sobald die schweflige Säure vorwaltete, Schwefelwasserstoffentwickelung statt und in dem, dem Absorptionsapparate entströmenden Gase fand sich dann jederzeit, neben diesem Schwefelwasserstoff, auch schweflige Säure, oft in namhafter Menge, und selbst dann, wenn das Gas einen ziemlich langen Canal passirt hatte. Durch den Geruch liessen sich, der obwaltenden Verdünnung halber, beide Gase nicht mit Sicherheit nebeneinander erkennen, wohl aber zeigte sich, sobald man das Gasgemisch durch Wasser leitete, sehr bald eine opalisirende Trübung, die sich stetig verstärkte und von Schwefelausscheidung herrührte. Die gleiche Erscheinung beobachtet man, wenn man die reinen Gase in einem Glasballon zusammentreten lässt. Die Umsetzung ihrer Bestandtheile erfolgt nur allmählig, selbst dann, wenn die Gase feucht sind; dagegen wird sie rasch und unter reichlicher Schwefelabscheidung herbeigeführt, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung auf einanderwirken.

Sobald man deshalb bemerkt, dass das im Gefässe *f* befindliche Wasser beim Durchleiten eines Gasgemenges sich opalisirend trübt, kann man annehmen, dass in diesem, neben Schwefelwasserstoff, auch schweflige Säure vorhanden ist, vorausgesetzt natürlich, dass der die Trübung verursachende Körper auch wirklich Schwefel ist, was die weitere Untersuchung lehrt.

Ein zweites Product des Aufeinanderwirkens von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser ist die Pentathionsäure. Bekanntlich erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung

$$5\ SO_2 + 5\ H_2\ S = H_2\ S_5\ O_6 + 4\ H_2\ O + 5\ S.$$

Waren die gedachten Gase in erheblicher Menge vorhanden, so kann auch die entstandene Pentathionsäure zu ihren Nachweis dienen. Man filtrirt dann die trübe Flüssigkeit und setzt zu einer Probe des Filtrats wenige Tropfen verdünnte Kalilauge, die, wenn Pentathionsäure vorhanden, Schwefeltrübung verursacht; zu einem andren Theil der Flüssigkeit giebt man eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, welche in jenem Falle einen braunen Niederschlag bewirkt. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand, welcher aus reinem Schwefel bestehen, bei Gegenwart von Fluorsilicium aber auch Kieselsäure beigemengt enthalten kann, bringt man nach dem Trocknen in ein kleines Glaskölbchen oder eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt ihn vorsichtig. Ein gelbes Sublimat, welches zu bräunlichen Tröpfchen schmilzt, deutet auf Schwefel, ein verbleibender weisser Rückstand ist Kieselsäure, durch Zersetzung von Fluorsilicium entstanden.

Der Theil des im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoffs, welcher in *f* nicht zurückgehalten wird, gelangt im Kaliapparat *g* zur vollkommenen Absorption und wird durch die in diesem befindliche Kalilauge in Schwefelkalium übergeführt. Man hat deshalb auch diese Flüssigkeit der Untersuchung zu unterwerfen und zwar dient hierzu am besten eine alkalische Bleilösung (Bleizucker in Natronlauge.). Diese verräth das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff durch den Eintritt einer braunen Fällung von Schwefelblei.

Ein ebenfalls scharfes, nach Fresenius jedoch minder empfindliches Reagens ist das Nitroprussidnatrium, welches in mit Schwefelwasserstoff behandelten alkalischen Flüssigkeiten eine schön rothviolette Färbung hervorruft.

f. Fluorsilicium.

Ist in einem Gase Fluorsilicium enthalten, so wird dieses beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt:

$$3\ Si\ F_4 + 4\ H_2\ O = H_4\ Si\ O_4 + 2\ H_2\ Si\ F_6.$$

Diese Umsetzung erfolgt schon in dem mit Wasser beschickten Gefässe *f* und wird dadurch sichtbar, dass die Kieselsäure sich in voluminösen weissen Flocken ausscheidet, die sich anfänglich auf der Oberfläche der Flüssigkeit anhäufen, während die gleichzeitig gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure im Wasser gelöst bleibt. Um sich mit Sicherheit von dem Vorhandensein beider Producte zu überzeugen, filtrirt man die in *f* enthaltene Flüssigkeit und untersucht sowohl Niederschlag, wie Filtrat. Den Niederschlag erhitzt man nach dem Trocknen im Glaskölbchen, um zu erfahren, ob ihm Schwefel beigemengt ist (s. Schwefelwasserstoff). Ein feuerbeständiger Rückstand deutet auf Kieselsäure. Man behandelt denselben vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle, wobei sich ein Kieselskelett bildet.

Das Filtrat versetzt man mit Chlorkalium und lässt längere Zeit stehen. Bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet sich ein durchscheinender, irisirender Niederschlag von Kieselfluorkalium ab.

In den Kaliapparat *g* tritt kein Fluorsilicium mit über; sein Inhalt kommt also in Hinsicht auf dieses ausser Betracht.

Im Anschluss hieran sei die Vermuthung ausgesprochen, dass das Fluorsilicium in den Gasen, welche die Technik, und zwar insbesondere die hüttenmännische Technik erzeugt, wahrscheinlich ziemlich häufig auftritt. Bekanntlich befördern Fluormetalle in auffallender Weise das Schmelzen der Silicate, indem sie einen Theil der vorhandenen Kieselsäure in Fluorsilicium überführen und dadurch verflüchtigen, wie diess schon durch Gay Lussac nachgewiesen worden ist. Da nun die natürlich vorkommenden Fluormetalle, der Flussspath und der Kryolith, ausgedehnte Anwendung in der Glas- und Emailschmelzerei, sowie in der hüttenmännischen Technik finden, so lässt sich annehmen, dass die damit hergestellten Beschickungen während des Schmelzens Fluorsilicium entwickeln, welches den entweichenden Verbrennungsgasen beigemengt ist. Inwieweit dieses durch den in vielen Fällen gleichzeitig vorhandenen Wasserdampf eine Zersetzung erleidet und in welchem Maasse wiederum die momentan gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure in höherer Temperatur der Zersetzung anheimfällt, lässt sich nicht ohne Weiteres bemessen; jedenfalls darf man annehmen, dass bei Oefen mit Koksbetrieb, wie z. B. bei Hohöfen, das Entweichen freien, unzersetzten Fluorsiliciums möglich ist, weil man bei diesen mit einem wasserstoffarmen Brennmaterial arbeitet und der Feuchtigkeitsgehalt des Gebläsewindes

wenig ins Gewicht fällt. Sehr belehrend sind in dieser Hinsicht die Versuche von Tessié du Mothay in Metz gewesen, welche die fabrikmässige Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure zum Zwecke hatten. Indem der Genannte ein Gemenge von Quarz und Flussspath in einem Schachtofen niederschmolz und die Gichtgase durch einen Wasserregen führte, gelang es ihm, 68 Proc. des im zugeschlagenen Flussspath enthaltenen Fluors in Gestalt von Kieselfluorwasserstoffsäure auszubringen. Es erhellt hieraus, dass die Untersuchung von Schachtofengasen auf einen Gehalt an Fluorsilicum möglicherweise von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit werden kann.

g. Schweflige Säure.

Schweflige Säure lässt sich schon in geringer Menge durch ihren Geruch erkennen, welchen sie auch dem Wasser ertheilt, da sie von demselben reichlich gelöst wird. Hat man sie in alkalischer Lösung, so vermag man sie durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Freiheit zu setzen, worauf ihr characteristischer, stechender Geruch bemerkbar wird.

Blaue Jodstärkelösung und eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kalium werden augenblicklich entfärbt, wenn man sie mit einer Flüssigkeit versetzt, die schweflige Säure enthält und, wenn nöthig, hierauf verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der sauren Reaction hinzufügt.

Verursacht ein Gasgemisch, welches man durch Wasser leitet, in diesem eine weisse, milchige Trübung von Schwefel, die sich zuweilen nur durch ein schwaches Opalisiren kundgiebt, so kann man annehmen, dass in demselben schweflige Säure neben Schwefelwasserstoff vorhanden ist. (S. Schwefelwasserstoff.)

h. Kohlensäure.

Ist Kohlensäure in einem Gase enthalten, so wird dieselbe vollständig von der in *g* vorgeschlagenen Kalilauge aufgenommen. Um sie in dieser nachzuweisen, lässt man eine geringe Quantität der Flüssigkeit in einen Probircylinder tröpfeln, welcher etwas Salzsäure enthält; sie entwickelt sich dann unter Aufbrausen, welches, selbst wenn es sehr schwach sein sollte, leicht wahrgenommen werden kann. Senkt man hierauf in den mit Kohlensäuregas erfüllten Probircylinder einen Glasstab, welcher vorher in Barytwasser getaucht worden war, so überzieht sich dieser mit einem trüben Hauche von kohlensaurem Barium.

Dritte Gruppe.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

Das Absorptionsmittel für die Gase der dritten Gruppe ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber. Die Absorption selbst ist von der Ausscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlags begleitet, die Umsetzung aber derart, dass die electronegativen Gasbestandtheile sowohl im Niederschlag, wie in der Lösung enthalten sein können und zwar, das Vorhandensein von überschüssigem Silbersalz vorausgesetzt, in nachfolgender Gestalt und Vertheilung:

	Niederschlag:	Lösung:
Phosphorwasserstoff	met. Silber	Phosphorsäure
Arsenwasserstoff	met. Silber	Arsenige Säure
Antimonwasserstoff	Antimonsilber	—

Als Absorptionsgefäss dient der Kaliapparat *h*. Nach beendetem Versuch wird sein Inhalt in ein kleines Becherglas entleert und sodann der Filtration unterworfen. Der auf dem Filter verbleibende Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und sodann besonders untersucht. Das Filtrat bringt man in ein Kölbchen mit dichtschliessendem Korke, erwärmt gelinde, fügt unter zeitweiligem Schütteln Salzsäure hinzu, so lange als eine Trübung sichtbar wird, und vereinigt endlich das ausgeschiedene Chlorsilber durch anhaltendes Schütteln. Die auf solche Weise vom Silberüberschuss befreite Flüssigkeit unterwirft man, gleich dem Niederschlage, einer gesonderten Prüfung.

a. Phosphorwasserstoff.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird der in einem Gase enthaltene Phosphorwasserstoff beim Passiren einer Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber in Phosphorsäure übergeführt, welche in Lösung geht. Das abgeschiedene Silber erscheint grau bis schwarzgrau und enthält, wenn man nicht verabsäumt, das Silbersalz im Ueberschuss anzuwenden, keinen oder nur Spuren von Phosphor. Vor dem Löthrohr schmilzt es demgemäss zu einem weissen ductilen Silberkorn, welches weder weissen Rauch giebt, noch die Kohle weiss beschlägt und sich beim Erwärmen mit Salpetersäure klar auflöst.

Um in dem vom Silberüberschuss befreiten Filtrat die Phosphorsäure nachzuweisen, hat man etwa darin enthaltenes

Arsen, (s. Arsenwasserstoff) zunächst durch Schwefelwasserstoffgas zu entfernen. Man versetzt hierauf einen Theil desselben mit einem Ueberschuss von Molybdänsäurelösung und lässt längere Zeit in gelinder, 40° nicht übersteigender Wärme stehen. Die Phosphorsäure scheidet sich dann in Gestalt eines feinpulvrigen, gelben Niederschlags ab.

Einen andren Theil der Flüssigkeit macht man ammoniakalisch und fügt Magnesiasolution zu. Das Vorhandensein von Phosphorsäure verräth sich durch Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags von Ammonium-Magnesium-Phosphat. Da kleine Mengen des Niederschlags nur allmählig zur Abscheidung gelangen, so lässt man zweckmässig einige Zeit stehen.

b. Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoffgas verhält sich gegen eine Silberlösung insofern dem Phosphorwasserstoff ähnlich, als er daraus ebenfalls metallisches Silber fällt, welchem höchstens Spuren von Arsen anhaften. Der Niederschlag erscheint deshalb ebenfalls grau bis schwarzgrau, giebt, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, behufs Entfernung anhaftender arseniger Säure, vor dem Löthrohr auf Kohle ein weisses ductiles Silberkorn ohne weissen Rauch und Beschlag und löst sich klar in erwärmter Salpetersäure.

Das durch Salzsäure vom Silberüberschuss befreite Filtrat enthält das im Gase enthalten gewesene Arsen in Form von arseniger Säure. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus ein gelber Niederschlag von Arsensulfür abgeschieden. Sind nur geringe Mengen arsenige Säure vorhanden, so verrathen sie sich zunächst nur durch eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, gelangen aber beim längeren Stehen und namentlich durch gelindes Erwärmen allmählig zum Absitzen. Etwa vorhandene Phosphorsäure, von Phosphorwasserstoff herrührend, bleibt nach der Ausfällung des Arsens in Lösung.

Will man sich überzeugen, ob der erhaltene gelbe Niederschlag auch wirklich Schwefelarsen ist, was schon deshalb empfehlenswerth erscheint, als bei Gegenwart von Antimonwasserstoff leicht etwas Antimon mit in Lösung übergeht, so filtrirt man ihn ab, mengt ihn nach dem Trocknen mit gepulvertem Cyankalium und erhitzt das Gemenge in einem kleinen Glaskölbchen zum Glühen. Die Erhitzung muss anfänglich eine sehr gelinde sein, namentlich solange Wasser entweicht, welches man sorgfältig durch etwas zusammengedrehtes Filtrirpapier zu entfernen hat. Bei

Steigerung der Temperatur sublimirt Arsen in Gestalt eines schwarzen glänzenden Spiegels.

Man kann sich endlich zur Nachweisung eines Arsengehaltes im Filtrat des Marsh'schen Apparates bedienen, wie er in Fresenius, Anleitung zur qualit. Analyse, 13. Aufl. S. 188 abgebildet und beschrieben ist.

c. Antimonwasserstoff.

Da Antimonwasserstoff sich mit einer Lösung von Silbernitrat unter Bildung von unlöslichem Antimonsilber umsetzt, so ist das darin enthalten gewesene Antimon im Niederschlage zu suchen.

Der Niederschlag von Antimonsilber besitzt schwarze Farbe und schmilzt, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, leicht zu einem grauem spröden Metallkorn, welches in der Oxydationsflamme weissen Rauch ausstösst und die Kohle weiss beschlägt. Gleichzeitig umgiebt sich das Korn mit einem Rande von gelblichem antimonsaurem Antimonoxyd. Bei fortgesetzter Erhitzung lässt sich das Antimon vollständig verflüchtigen, so dass zuletzt ein weisses ductiles Korn von reinem Silber übrig bleibt.

Diese Erscheinungen treten nicht immer so prägnant auf. Zuweilen wird die Sprödigkeit des Korns erst bei fortgesetztem Hämmern sichtbar, wobei es Kantenrisse erhält. Der Antimonrauch ist meist nur im Anfange des Erhitzens wahrzunehmen und der Beschlag tritt nicht immer ganz deutlich auf.

In erwärmter Salpetersäure ist das Antimonsilber leicht löslich, doch erscheint die Lösung weiss getrübt, da Antimonsäure zur Ausscheidung gelangt.

Um den durch Antimonwasserstoff in Silberlösungen entstandenen Niederschlag auf nassem Wege auf seinen Antimongehalt zu prüfen, kocht man ihn zunächst einige Male mit Wasser aus, wodurch ihm etwa anhaftende arsenige Säure entzogen wird. Darauf erhitzt man ihn mit einer Auflösung von Weinsäure zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und versetzt es dann mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch bei Gegenwart von Antimon ein orangerother Niederschlag abgeschieden wird.

Vierte Gruppe.

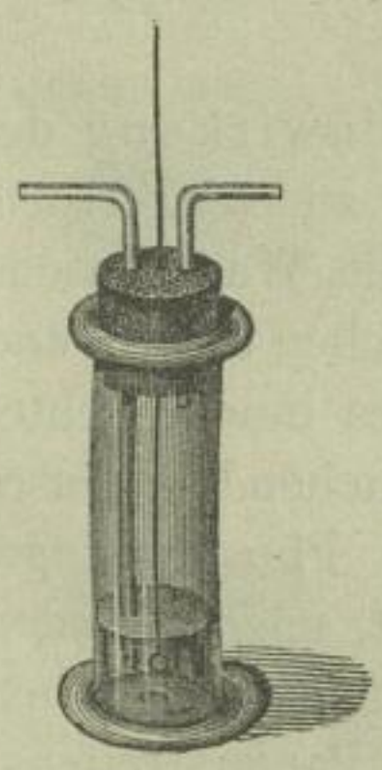
Sauerstoff.

Durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung absorbirbar.

Wenn in einem Gasgemenge Sauerstoff enthalten ist, so hat man denselben nicht allein nachzuweisen, sondern nach erfolgter Nachweisung auch vollkommen zu entfernen, geradeso, wie dies mit den Gliedern der früheren Gruppen geschah. Es lassen sich jedoch in diesem Falle beide Operationen nicht vereinigen und zwar aus naheliegenden Gründen. Ist doch die atmosphärische Luft ein sauerstoffhaltiges Gas, welches bei Beginn der Untersuchung sämmtliche Hohlräume der angewendeten Apparate erfüllt und welches deshalb beseitigt, verdrängt werden muss, bevor man das eigentliche Untersuchungsobject auf Sauerstoff prüfen kann. Ausserdem aber ist die schliessliche Entfernung sämmtlichen vorhandenen Sauerstoffs deshalb nöthig, weil seine Anwesenheit den weiteren Verlauf der Untersuchung stören würde.

Man schaltet deshalb behufs der Sauerstoffausmittlung zwei Gefässe ein. Das eine wird durch die Waschflasche *i* gebildet, deren Gasinhalt nach Verdrängung aller Luft der eigentlichen Prüfung auf Sauerstoff unterworfen wird; das zweite ist ein gewöhnlicher Kaliapparat *k*, welchen man mit einer sauerstoffabsorbirenden Flüssigkeit gefüllt hat, die zur Rückhaltung des im durchpassirenden Gase enthaltenen Sauerstoffs bestimmt ist.

Fig. 26.



Die Nachweisung des Sauerstoffs in Gasgemengen ist auf verschiedene Art versucht worden, ohne dass es sogleich gelungen wäre, ein empfindliches und dabei einfaches Verfahren für dieselbe auszumitteln. Zunächst bediente man sich des Phosphors, welcher ja bekanntlich in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die characteristischen Nebel von phosphoriger Säure erzeugt. Das Arrangement dabei war folgendes:

Eine Waschflasche (Fig. 26) wurde durch einen 12 cm. hohen und 3 cm. weiten Glascylinder gebildet, der durch einen weichen Kautschukpropfen dicht verschlossen war. Durch diesen führten zwei Schenkelröhren, deren eine bis fast auf den Boden des Gefässes reichte, woselbst sie unter Wasser ausmündete. Sie diente

zur Zuführung des Gases, welches durch die zweite kurze Schenkelröhre seinen Abzug nahm. In einer dritten in der Mitte befindlichen Durchbohrung liess sich ein gefetteter Glasstab leicht, aber dabei dicht, auf- und niederschieben, an dessen unteres Ende man eine Phosphorkugel angeschmolzen hatte. Diese Kugel befand sich für gewöhnlich unter Wasser. Sobald man nun die Waschflasche mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt hatte, wurden die beiden Röhren durch Quetschhähne abgeschlossen und der Glasstab soweit emporgezogen, dass die Phosphorkugel über das Niveau des Wassers zu stehen kam. War in dem Gase Sauerstoff vorhanden, so zeigte sich, dass der Phosphor in Kurzem zu rauchen begann und die entstandene phosphorige Säure sich in weissen Nebeln zu Boden senkte. Nach beobachteter Reaction brauchte man die Phosphorkugel nur wieder niederzuschieben, so dass sie unter das Wasser tauchte und die Einrichtung war sogleich wieder für einen zweiten Versuch brauchbar. Auf diese Weise hätte man mit ein und derselben Phosphorkugel sehr viele Prüfungen auf Sauerstoff vornehmen können und nur das Wasser wäre zeitweilig zu erneuern gewesen.

Es zeigte sich indessen, dass dieses Verfahren durchaus nicht hinreichend empfindlich sei. So stark auch der Phosphor in reinem Sauerstoff, in Luft oder in Gasgemischen mit einem Sauerstoffgehalt bis zu 8 oder 10 Vol. Proc. herab rauchte, so auffällig nahm diese Erscheinung ab, wenn die Sauerstoffmenge eine geringere wurde. Man musste deshalb auf dieses Erkennungsmittel völlig verzichten.

Dagegen ward versucht, die ozonisirende Einwirkung des Phosphors auf Sauerstoff zu dessen Erkennung zu verwerthen. Man klemmte beim Aufsetzen des Propfens auf die Waschflasche einen Streifen feuchtes Jodkaliumstärkepapier zwischen diesen und den Hals des Gefässes, so dass derselbe in letzteres hineinreichte. Nach hinlänglichem Durchleiten des zu untersuchenden Gases wurden die Quetschhähne geschlossen und die Phosphorkugel emporgezogen. So liess man das Ganze einige Zeit, nach Befinden mehrere Stunden, stehen. Grössere Sauerstoffmengen verriethen sich hierbei ziemlich rasch durch Bläuung des Papierstreifens; auch bei geringem Sauerstoffgehalte trat diese allmählig ein, aber nicht unter allen Umständen. Während auf diese Weise z. B. in Kohlensäuregas ein sehr geringer Sauerstoffgehalt nachgewiesen werden konnte, versagte die Reaction vollständig, wenn man es mit brennbarem oder überhaupt oxydablen Gasarten zu thun hatte,

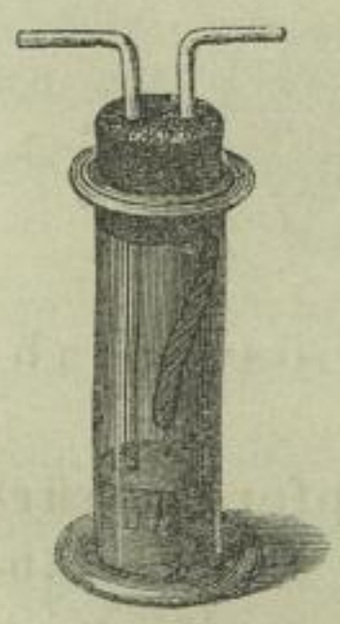
jedenfalls weil das gebildete Ozon sofort zu deren Oxydation verwendet wurde. So erfuhr in einem Gemenge von Leuchtgas mit Luft der Papierstreifen selbst während vierundzwanzig Stunden keine Bläuung. Mithin war auch diese Art des Nachweises zu verwerfen.

Dasselbe galt von der Anwendung von Zinkäthyl als Erkennungsmittel für Sauerstoff. Es wurde dieses sowohl in reinem Zustande, als in ätherischer Lösung, in dünne Glasröhrchen eingeschmolzen, verwendet, welche letztere man innerhalb der im Uebrigen leeren und trocknen Waschflasche zertrümmerte, nachdem diese mit dem zu untersuchenden Gasgemenge gefüllt worden war. In sauerstoffreichen Gasen gelangte das reine Zinkäthyl zu mitunter nicht ungefährlicher Entflammung, während die Lösung in Aether nur eine Ausscheidung von weissem Zinkoxyd gab; letztere wurde aber auch durch die Anwesenheit der geringsten Spur Wasser bewirkt, was sehr leicht zu Irrthümern Anlass gab.

Nach verschiedenen anderen fehlgeschlagenen Versuchen stellte sich die nachfolgende Methode zur Erkennung des Sauerstoffs als eben so scharf wie einfach heraus:

Man tränkt Filtrirpapier mit einer concentrirten Lösung von reinem völlig eisenfreiem Manganchlorür und schneidet dasselbe nach dem Trocknen in Streifen. Auf den Boden einer kleinen Waschflasche giesst man sodann etwas Kalilauge unter Beobachtung der Vorsicht, dass die Wände nicht benetzt werden und klemmt dann beim Aufsetzen des Pfropfens einen Streifen des Manganchlorür-Papiers mit ein. (Fig. 27.) Dann füllt man das Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase, und lässt, sobald man sicher ist, dass dieses alle Luft verdrängt hat, durch entsprechendes Neigen der Waschflasche den Papierstreifen sich mit Kalilauge vollsaugen. Es erfolgt nun auf der Papierfaser eine Ausscheidung von Manganhydroxydul, ohne dass im übrigen eine sichtbare Veränderung einträte. Das Papier bleibt auch dauernd weiss, sobald das Gas absolut sauerstofffrei war, aber schon Spuren von Sauerstoff rufen eine gelinde, grössere eine tiefe Bräunung hervor, wenn man das Gas eine Viertel- bis eine halbe Stunde auf das Papier einwirken lässt. Diese Reaction, welche natürlich durchweg dichte Verschlüsse voraussetzt, ist so empfindlich, dass es eine Zeit lang fast schien, als wäre es gar nicht möglich, ein sauerstofffreies

Fig. 27.



Gas darzustellen, denn fast immer trat eine, wenn auch sehr geringe Bräunung ein, wenn man z. B. Wasserstoffgas, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte, oder Kohlensäure, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor, selbst in langandauerndem Strome durch die Vorlage leitete und hierauf die Kalilauge mit dem Papier in Berührung brachte. Als man aber Stickstoffgas anwendete, welches vorher ein langes, glühendes, mit Kupferspähnen gefülltes Rohr passirt hatte, blieb der Papierstreifen stundenlang weiss, begann aber sich bald zu bräunen, wenn man eine sehr geringe Menge Luft zutreten liess.

Genügt mithin dieses Verfahren vollkommen, wenn es sich darum handelt, in einem Gase das Vorhandensein von Sauerstoff darzuthun, so erfordert es, wie bereits erwähnt wurde, der weitere Verlauf der Analyse, für die völlige Beseitigung dieses Sauerstoffs Sorge zu tragen. Hierzu dient der Kaliapparat *k*. Man bringt in denselben ohngefähr 1 g. Pyrogallussäure, die man in möglichst wenig heissem Wasser gelöst hatte, und vervollständigt die Füllung des Kaliapparates mit concentrirter Kalilauge, wobei sich beide Flüssigkeiten hinlänglich mischen. Das Gas muss in langsamem Strome durchpassiren, damit man vollkommener Absorption sicher ist; sollte es sich indessen einmal ereignen, dass etwas Sauerstoff mit den übrigen Gasen entwiche, so wird dieser später vom Kupferchlorür (Gruppe V.) sicher zurückgehalten.

Fünfte Gruppe.

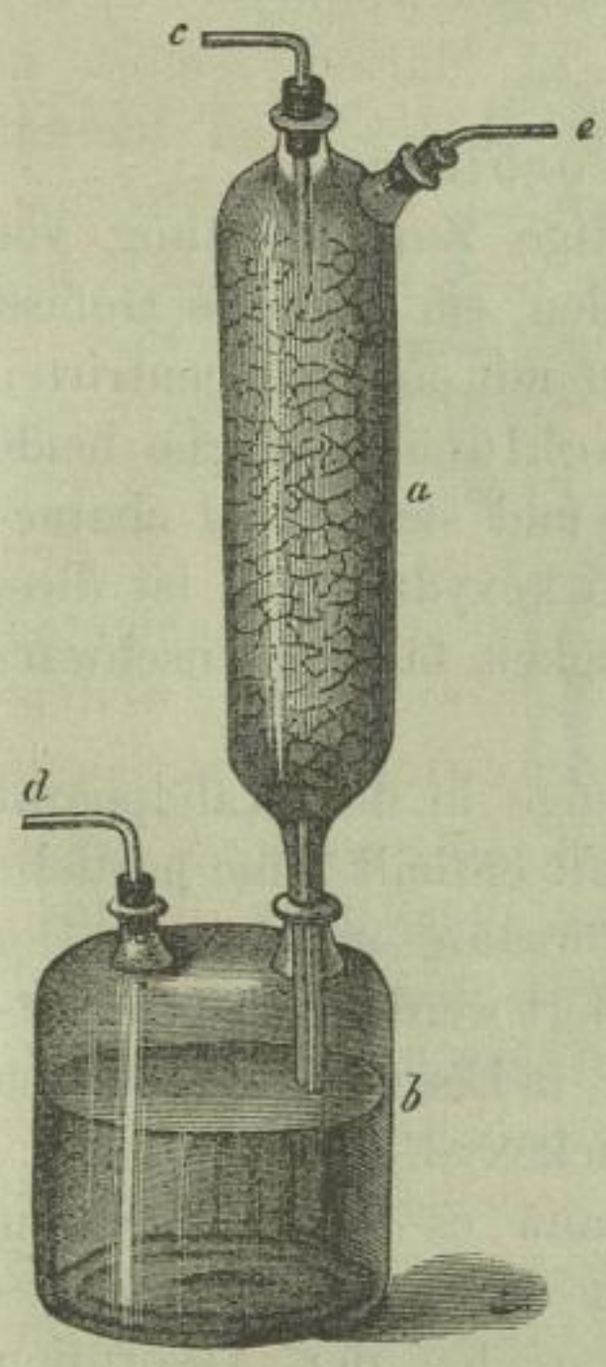
Kohlenoxyd.

Durch Kupferchlorür in salzsaurer Lösung absorbirbar.

So leicht reines Kohlenoxydgas von einer Kupferchlorürlösung aufgenommen wird, so schwierig vollzieht sich die Absorption, wenn dasselbe durch andre Gasarten stark verdünnt ist. Der Gasstrom führt dann sehr leicht geringe Kohlenoxydmengen mit sich fort und zwar ganz besonders dann, wenn er die Flüssigkeitssäule eines Kaliapparates, oder irgend eines ähnlichen Absorptionsgefässes zu passiren hat. Dagegen erfolgt eine vollständige Aufnahme des Gases, wenn man ein poröses, säurefestes Material, z. B. Bimsstein, mit der Kupferchlorürlösung durchtränkt und mit

diesem die Absorptionsgefässe füllt. Man giebt letzteren die S. 25 beschriebene und in Fig. 28 abgebildete Construction.

Fig. 28.



Den gemachten Erfahrungen gemäss, genügt es unter allen Umständen, für die Rückhaltung des Kohlenoxydgases im Ganzen drei Absorptionsapparate anzuwenden. Der erste, *l*, ist ein gewöhnlicher Kaliapparat, der bei jedem neuen Versuche mit frischer Kupferchlorürlösung beschickt werden muss; die beiden anderen, denen man die vorerwähnte Einrichtung giebt, *m* und *n*, sind ständige Absorptionsgefässe, die keinen andren Zweck haben, als den, die letzten Reste des Kohlenoxyds zurückzuhalten, die deshalb sehr lange brauchbar bleiben und nur zeitweilig frisch beschickt zu werden brauchen. Man legt in dieselben einige Kupferblechschnitzel und erhitzt ihren Flüssigkeitsinhalt von Zeit zu Zeit einmal zum beginnenden Sieden, um ihn vom aufgenommenen Kohlenoxyd zu befreien, worauf er in die Flaschen zurückgegossen wird. Diese Erhitzung wird am Besten in einem Kolben im Wasserbade vorgenommen.

Sämmtliche Absorptionsgefässe werden mit einer gesättigten Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure beschickt; das Gas selbst lässt man in langsamem Strome, Blase um Blase, hindurchpassiren.

Nach beendigter Operation unterwirft man die im Kaliapparate *l* befindliche Flüssigkeit der Untersuchung auf Kohlenoxyd. Man bringt einige Kubikcentimeter derselben in eine Probirröhre, verdünnt sie mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser und fügt wenige Tropfen Natrium-Palladiumchlorür hinzu. Sobald die geringste Menge Kohlenoxyd vorhanden ist, bildet sich eine tiefschwarze Wolke von feinzertheiltem Palladium. An die beim Verdünnen eintretende Ausscheidung von Kupferchlorür braucht man sich dabei nicht zu kehren. Die Reaction ist trotz derselben auf's Schärfste wahrzunehmen. Beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft löst sich das feinzertheilte Palladium allmählig wieder auf.

Sechste Gruppe.

Stickoxyd.

Durch Eisenoxydullösungen absorbirbar.

Für die Nachweisung und gleichzeitige Zurückhaltung von Stickoxydgas genügt in den meisten Fällen ein einziges Gefäss, der Kaliapparat *o*. Man füllt denselben mit einer concentrirten Auflösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorür, welche beide das Stickoxyd äusserst leicht aufnehmen und sich dabei characteristisch braun färben. Bei grösseren Stickoxydmengen ist diese Färbung eine so intensive, dass die Flüssigkeit fast tintenschwarz und dabei undurchsichtig wird.

Wenn ein stickoxydhaltiges Gasgemenge in den Kaliapparat tritt, so wird, da dieser anfänglich noch Luft enthält, eine partielle Oxydation des Stickoxyds zu Untersalpetersäure eintreten Der Ausfall kann jedoch hierdurch nicht verändert werden, da bekanntlich Untersalpetersäure, wie salpetrige Säure, in Eisenoxydullösungen dieselbe Reaction hervorrufen, wie das Stickoxyd.

Bei Gegenwart von viel Stickoxyd kann es sich empfehlen, hinter dem Kaliapparate *o* noch ein mit Eisenvitriollösung beschicktes Standgefäss einzuschalten, wie es bei der Absorption des Kohlenoxyds Anwendung findet.

Siebente Gruppe.

Stickoxydul, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (Grubengas, Aethylen, Acetylen,) **Kohlenoxysulfid, Stickstoff.**

Durch Flüssigkeiten nicht oder wenig absorbirbar.

Während die Gruppen I bis VI alle Gase umfassten, für welche geeignete Lösungsmittel existiren und die man deshalb der Reihe nach durch Absorption abzuscheiden vermochte, wird die siebente Gruppe von denjenigen Gasen gebildet, deren Löslichkeit in Flüssigkeiten — die mechanische, wie die chemische — eine relativ geringe ist und welche man deshalb, wenigstens der Mehrzahl nach, behufs ihrer Nachweisung in lösbare und reactionsfähige Verbindungen überführen muss.

Sobald eine hinlängliche Menge dieser Gase sich in dem Gefässe *A*, welches bisher als Aspirator wirkte, angesammelt

Fig. 29.

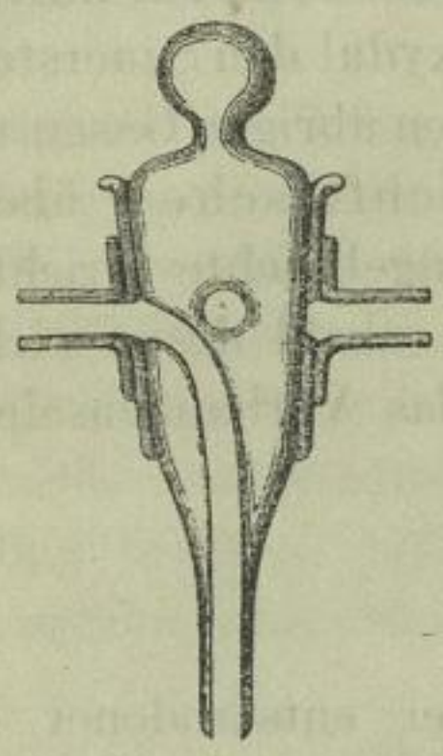
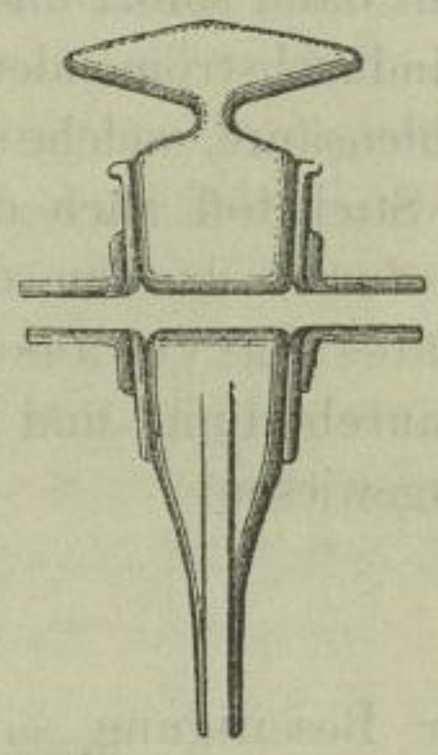


Fig. 30.



hat, schliesst man die Hähne *a* und *c*, öffnet aber dafür *d* vollständig, *b* dagegen eben so weit, dass zunächst das noch im Rohre stehende Wasser durch den Hahnschlüssel ausfliesst (Fig. 29), nach einer weiteren Drehung des Hahns aber (Fig. 30) das Gas selbst in langsamem Strome nach dem rechtsgelegenen Theil des Apparates übertritt. Es passirt Blase um Blase zunächst den Kaliapparat *p*, welcher mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und in welchem es hinlängliche Trocknung erfährt.

a. Stickoxydul.

Das getrocknete Gas tritt hierauf in kleines Rohr *q* aus strengflüssigem Glase über, in dessen Mitte sich ein lockrer Pfropfen von feinzertheilter, leicht entzündlicher Kohle befindet, wie man solche leicht durch Ausglühen von sog. Zünd- oder Feuerschwamm in einem Strome von Wasserstoffgas erhält. Diese Kohle muss, da sie sehr geneigt ist, gasförmige Körper, somit also auch den Sauerstoff der Luft, in sich zu verdichten, kurz vor Einschaltung der Röhre noch einmal, und zwar am besten, in dieser selbst, ausgeglüht werden, wobei man wiederum einen indifferenten Gasstrom (Wasserstoff oder Stickstoff) darüberleitet. Um überflüssige Korkverschlüsse nach Möglichkeit zu umgehen, zieht man das Röhrchen nach dem Einbringen der Kohle an beiden Enden etwas aus und giebt diesen damit eine Verjüngung, welche gestattet, es durch einfaches Ueberschieben von Kautschukrohr mit den nach links und rechts gelegenen Theilen des Apparates zu verbinden. Es ist in solchem Zustande für mehrere Versuche brauchbar.

Sobald der nachdrängende Gasstrom das Rohr *q* vollständig erfüllt hat, beginnt man mit Hülfe eines einfachen Brenners die Stelle zu erhitzen, an welcher die schwammige Kohle sich befindet. Diese entzieht dann sofort und schon bei ziemlich niedriger Temperatur dem hindurchströmenden Stickoxydul den Sauerstoff und bildet dadurch Kohlensäure, welche sammt den übrigen Gasen und dem freigewordenen Stickstoff nach der Waschflasche *r* übertritt. Man giesst jetzt durch das an dieser angebrachte Trichterrohr verdünntes, klares Barytwasser ein; sobald dieses sich trübt, ist die Kohlensäurebildung und damit das Vorhandensein von Stickoxydul nachgewiesen.

Um der Beseitigung sämmtlicher entstandener Kohlensäure sicher zu sein, lässt man die Waschflasche in das mit Aetzkalistücken gefüllte Rohr *s* ausmünden, worin das Gas gleichzeitig eine Trocknung erfährt. Diese Trocknung wird vervollständigt in dem Kaliapparat *t*, welcher wiederum mit concentrirter Schwefelsäure beschickt wird.

Die jetzt noch vorhandenen Gase sind, mit Ausnahme des Stickstoffs, sämmtlich brennbar und werden denn auch durch Verbrennung in leicht erkennbare Verbindungen übergeführt.

Die Verbrennung erfolgt ganz nach Art der Elementaranalyse. Ein Rohr *u* aus schwerschmelzbarem Glase von ohngefähr einem halben Meter Länge wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt und dessen Herausfallen durch Einschieben von Asbestpfropfen von beiden Seiten verhindert. Jedes Rohrende verschliesst man mit einem dichten Pfropfen, in dessen Bohrung ein enges Glasrohr eingesetzt ist, über welches die zur Verbindung erforderlichen Kautschukschläuche geschoben werden. Die solchergestalt vorgerichtete Röhre beschlägt man äusserlich mit Thon und Chamotte, drückt zwei übereinandergreifende Rinnen aus Messingblech von oben und unten an, umwickelt diese mit ausgeglühtem Messingdraht und überstreicht sie auch äusserlich mit Thonbrei. Hierauf wird die Röhre langsam getrocknet und zuletzt in den Verbrennungsofen gelegt und zum Glühen erhitzt, während aus einem Gasometer ein trockner Strom von atmosphärischer Luft darübergeleitet wird, welche alle dem Kupferoxyd anhaftende Feuchtigkeit entfernt. Dieses Ausglühen muss kurz vor Beginn der Untersuchung vorgenommen werden; zur Erhitzung der Röhre genügt ein kleiner Verbrennungsofen mit 12 bis 15 Brennern.

Man lässt jetzt in das auf Rothgluth erhitzte Verbrennungsrohr *u* das zu untersuchende Gas in langsamem Strome eintreten, indem man dasselbe mit dem Kaliapparat *t* verbindet. Es verwandeln sich dann beim Passiren durch die erhitzte Kupferoxydschicht

Wasserstoff in Wasser,
Kohlenwasserstoff in Wasser und Kohlensäure,
Kohlenoxysulfid in Kohlensäure und schweflige Säure,
Stickstoff bleibt unverändert.

Die auf solche Weise entstandenen Oxydationsproducte sind es nun, welche das Vorhandensein der verschiedenen Gase zur Wahrnehmung bringen, indem man sie der Reihe nach in nachstehend zu schildernder Weise auffängt und prüft.

b. **Wasserstoff.**

Nach erfolgter Oxydation treten die Gase zunächst in das leere, vollkommen trockne Glasrohr *v* über, welches zweckmässig durch eine ungefüllte Chlorcalciumröhre gebildet wird, die man mit ihrem verjüngten Ende gleich in den Korkverschluss des Verbrennungsrohr's einschiebt. Sobald die Innenwandung sich mit einem Hauche von Wassertröpfchen beschlägt, ist man sicher, dass das untersuchte Gasgemenge wasserstoffhaltig war. Doch kann dieser Wasserstoff ebensowohl im freien Zustande, als in Gestalt von Kohlenwasserstoffgas darin auftreten. Ob das Eine oder das Andere der Fall ist, erkennt man aus der nachfolgenden Untersuchung des Gases auf Kohlensäure: fehlt diese, so war nur Wasserstoff anwesend, lässt sie sich dagegen nachweisen, so musste der Wasserstoff ganz oder theilweise mit Kohlenstoff verbunden gewesen sein.

c. **Kohlenwasserstoffgas.**

(Grubengas, Aethylen, Acetylen.)

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welche die Technik liefert, sind fast durchgängig Gemenge von Grubengas und Aethylen, in welchen, wenn auch in untergeordneter Menge, zuweilen Acetylen auftritt, abgesehen von den condensirbaren Kohlenwasserstoffen, die hier nicht in Betracht kommen können. Es dienen diese Gase ausschliesslich zu Leucht- und Heizzwecken und ihre Leuchtkraft, wie ihr Heizeffect sind abhängig von dem Verhältniss, in welchem Wasserstoff und Kohlenstoff darin zu einander stehen. In Anbetracht dessen dürfte es — vorläufig wenigstens — genügen, in einem Gasgemisch das Vorhandensein von Kohlenwasser-

stoffen überhaupt nachzuweisen, alles Uebrige aber der quantitativen Analyse zu überlassen. Der Gang der Untersuchung wird auf diese Weise wesentlich vereinfacht, denn wenn wir auch Absorptionsmittel für manche Kohlenwasserstoffe besitzen, so ist doch ihre Anwendung entweder unbequem, oder ihre Wirksamkeit unzulänglich, oder endlich sie ist mit der Entwicklung andrer Gase verbunden, die auf's Neue beseitigt werden müssen und dadurch Veranlassung geben, ein neues Glied in den ohnehin umfänglichen Absorptionsapparat einzuschalten.

Beschränkt man sich auf den Nachweis gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen, so gestaltet sich die Untersuchung sehr einfach. Denn, welches die Constitution jener Verbindungen auch immer sein möge, sie werden, während sie das im Rohr *u* befindliche glühende Kupferoxyd passiren, sämmtlich zu Wasser und Kohlensäure verbrannt und es sind somit diese Oxydationsproducte characterisch für ihre Anwesenheit in dem untersuchten Gase. Das gebildete Wasser gelangt zunächst im Rohre *v* zur Verdichtung und verräth sich durch einen Thaubeschlag; die Kohlensäure aber tritt in die Waschflasche *w* über, durch deren Trichterrohr man etwas verdünntes Barytwasser eingiesst, sobald der Versuch im Gange ist. Eine eintretende Trübung zeigt dann an, dass Kohlensäure gebildet worden sei.

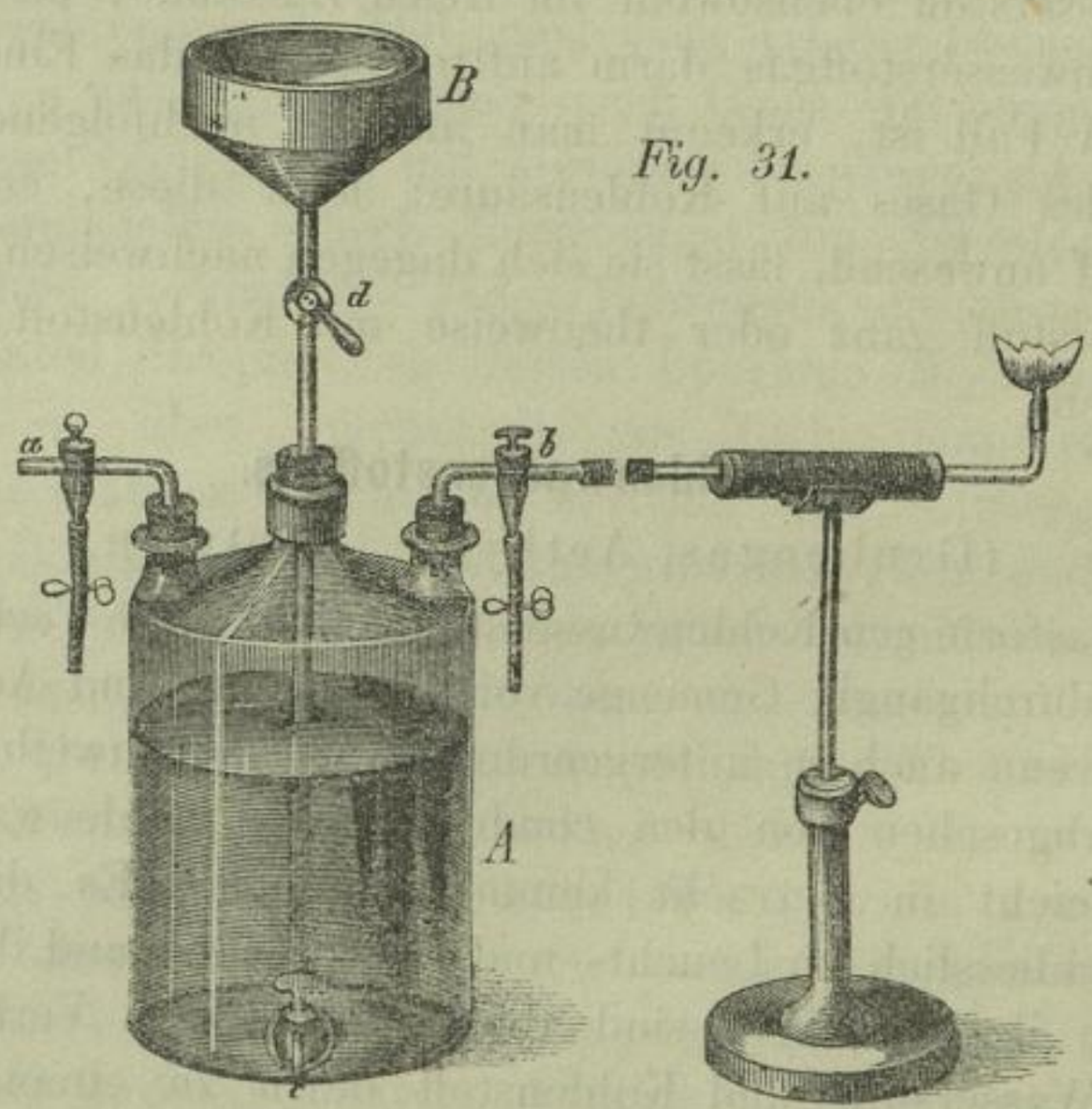


Fig. 31.

Sollte sich ergeben, dass das zur Verbrennung gelangende Gas vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen besteht, derart also, dass

man es zu entzünden vermag, so giebt die Leuchtkraft der Flamme ein wenigstens ohngefähres Anhalten für seine Beschaffenheit. Man führt zunächst die Untersuchung zu Ende, belässt aber in dem Gefässe *A* einen kleinen Gasrest. Man lässt sodann durch den Hahn *b* etwas Gas austreten und führt es durch ein mit Drahtnetzscheiben gefülltes Röhrchen nach einem kleinen Schnittbrenner. (Fig. 31.) Je nachdem die Flamme mehr oder minder leuchtet, wird man es mit einem kohlenstoffreicheren oder kohlenstoffärmeren Gase zu thun haben, doch muss ganz besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Gegenwart von viel Wasserstoff oder Stickstoff eine vollkommene Entleuchtung selbst der Flamme des Aethylengases herbeizuführen im Stande ist.

d. Kohlenoxysulfid.

Das Kohlenoxysulfid ist den Gliedern der siebenten Gruppe angereiht worden, obwohl es streng genommen nicht dahin gehört. Aber ebensowenig liess es sich in einer anderen Gruppe unterbringen, noch sind seine Eigenschaften derart, dass man es als Vertreter einer selbständigen Gruppe hätte hinstellen können.

Das Kohlenoxysulfid wird von den verschiedenartigsten Flüssigkeiten aufgenommen, wobei es in ihnen chemische Reactionen hervorbringt; aber die Aufnahme ist eine so langsame und unvollständige, dass es schlechterdings nicht gelingt, dieses Gas auf dem Wege der Absorption zu beseitigen. Dazu kommt, dass man es nur schwierig rein darstellen kann und dass es sich leicht wieder zersetzt, ein Umstand, durch den das Studium seines Verhaltens ausserordentlich erschwert wird.

Wenn das Kohlenoxysulfid an dieser Stelle mit berücksichtigt und somit in die Reihe der Industrie-Gase aufgenommen wurde, so geschah dies namentlich deshalb, weil dieses Gas zweifellos bei mehreren chemischen Grossprocessen eine wichtige bis jetzt nicht näher gekannte Rolle spielt, und in der hierdurch gerechtfertigten Absicht, die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker auf dasselbe zu lenken. (Vergl. p. 87.)

Das Kohlenoxysulfid wird ebensowohl durch Kalilauge, als durch Silberlösung, als durch Kupferchlorür und andre Metallsalzlösungen absorbirt und es müsste deshalb, falls es in einem Gasgemenge vorhanden, schon auf seinem Wege durch die den Gruppen I. bis VI. angehörigen Absorptionsapparate zurückgehalten werden. In gewissem Grade ist dies auch der Fall, aber die Rückhaltung ist eine so unvollkommene, dass man selbst bei Ein-

schaltung einer ganzen Reihe von Kaliapparaten, die mit den erwähnten Flüssigkeiten gefüllt sind, an der Austrittsstelle das Kohlenoxysulfid jederzeit und noch immer in reichlicher Menge wiederfindet. Demgemäss gesellt es sich auch in der Hauptsache den Gasen der siebenten Gruppe bei. Unterwirft man es nun mit diesen der Verbrennung, indem man es durch eine mit Kupferoxyd gefüllte, glühende Röhre leitet, so wird es vollständig zu Kohlensäure und schwefliger Säure oxydirt, welche beide von dem in der Waschflasche *w* enthaltenen Barytwasser aufgenommen werden. Man hat dieses deshalb nach Beendigung des Versuchs nur auf einen Gehalt an schwefliger Säure zu untersuchen (s. diese) und kann, wenn solche sich vorfindet, mit Sicherheit annehmen, dass in dem untersuchten Gasgemenge Kohlenoxysulfid vorhanden gewesen war.

Das aus der Waschflasche *w* austretende Gas führt man durch den Kaliapparat *x*, welcher mit Kalilauge gefüllt ist, die den Rest der Kohlensäure und schwefligen Säure, welcher vom Barytwasser etwa nicht zurückgehalten wurde, aufnimmt und unschädlich macht.

e. Stickstoff.

Wenn sich jetzt das Auftreten eines Gases überhaupt noch bemerklich macht, so kann dasselbe nur aus Stickstoff bestehen. Man führt es in solchem Falle durch ein Gasleitungsrohr nach einer kleinen pneumatischen Wanne und fängt es in einem Cylinder *y* über Wasser auf. Durch das Einsenken eines glimmenden Spahns, welcher sofort verlöschen muss, kann man sich noch besonders überzeugen, dass der aufgesammelte Gasrest wirklich Stickstoff ist.

Alphabetisches Sachregister.

A.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

T.

U.

V.

W.

Z.

Druck von E. Mauckisch in Freiberg.

73