

I. Metalloide oder Nichtmetalle.

Wasserstoff.

Hydrogenium. H = 1,008.

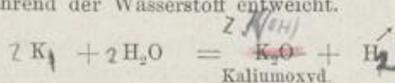
Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise im freien Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Tiere. In einigen Meteorsteinen ist es in eigentümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet es sich weit verbreitet, z. B. als Wasser H_2O ; ferner ist es der charakteristische Bestandteil aller echten Säuren, z. B. der Chlorwasserstoffsäure HCl , der Schwefelsäure H_2SO_4 , außerdem bildet es einen wesentlichen Bestandteil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name Hydrogenium kommt her von ὕδωρ Wasser und γεννάω erzeuge, also zu Deutsch „Wassererzeuger“, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder in Sauerstoffgas in der That Wasser gebildet wird.

Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studiert.

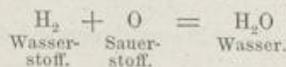
Von den mannigfachen Methoden seiner Darstellung sollen die folgenden hier erwähnt werden:

1. Durch Zersetzung des Wassers mittels der Leichtmetalle, Kalium, Natrium u. s. w.

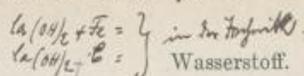
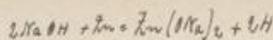
Wirft man ein kleines (erbsengroßes) Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so gerät dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schließlich explodiert das kugelig gewordene Kaliummetall mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es bei diesem nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder dadurch, daß man das Natrium auf einer Filtrierpapierunterlage schwimmen läßt¹⁾. Die bei Anwendung von Natrium auftretende Flamme erscheint gelb gefärbt. Gleichgültig aber, ob man Kalium oder Natrium verwendet hatte, nach Beendigung des Versuches zeigt es sich, daß das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rotes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher in demselben nicht enthalten war. Der bei der Reaktion sich abspielende Vorgang ist ein sehr einfacher: Kalium oder Natrium zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd, bezw. Natriumoxyd, während der Wasserstoff entweicht.



Die bei diesem Prozeß erzeugte Wärme ist so groß, daß der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt.



¹⁾ Diese Versuche sind mit Vorsicht auszuführen, da man leicht durch umhergeschleuderte Kalium- oder Natriumstückchen beschädigt werden kann. Auch die dabei entwickelten Dämpfe sind schädlich und reizen die Schleimhäute der Atmungsorgane.



Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls ein reiner. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benützten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen, das vorstehend skizziert ist. (Fig. 2.)

Es werden zurückgehalten in Waschflasche I: Schwefelwasserstoff; in Flasche II: Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff; in Flasche III: Kohlensäure, schweflige Säure; in Flasche IV: Feuchtigkeit. Auch durch Ueberleiten über entwässertes Calciumchlorid kann der Wasserstoff getrocknet werden.

4. Technisch kann der Wasserstoff erhalten werden durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohle (Koks)

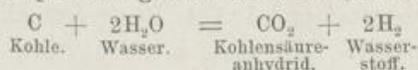
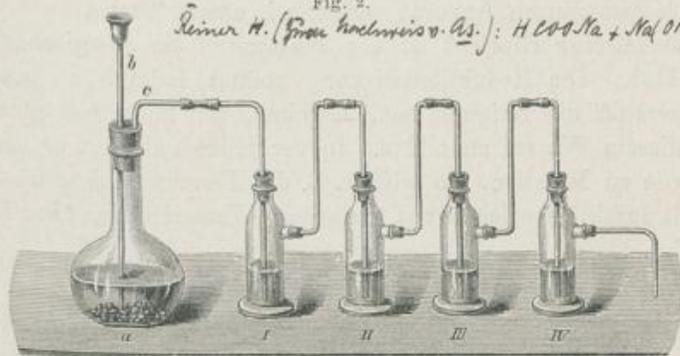


Fig. 2.
Reiner H. (von Wohlwill v. As.): $HCOONa + NaOH = Na_2CO_3 + 2H$



Die Waschflaschen enthalten: I Bleinitrat, II Silbersulfat, III Kalilauge, IV Schwefelsäure.

Der so erhaltene Wasserstoff wird nach Entfernung der Kohlensäure (durch Ueberleiten über Aetzkalk) zu Beleuchtungszwecken als „Wassergas“ verwendet.

5. Große Mengen Wasserstoff werden auch als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung der Kalilauge aus Kaliumchlorid gewonnen. Das Kaliumchlorid wird durch den elektrischen Strom in die beiden Ionen K^+ und Cl^- zerlegt. Das frei gewordene Kalium aber zerlegt das Wasser im Momente des Entstehens in Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. $K + H_2O = KOH + H$.

Der reine Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, etwa 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen = 0,0693. — 1 Liter¹⁾ Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,08995 g. Bei — 240° C. kann er durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bei — 252° C siedet. Die kritische Temperatur

Leichtigkeit = geringe Dichte, lauft wie Luft!

¹⁾ Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand (also 0,08995 g, in runder Zahl 0,09 g) wird „Krieth“ (von κριθή das Gerstenkorn) genannt.

des Wasserstoffs liegt bei $-234,5^{\circ}\text{C}$. Man benützt ihn wegen seines geringen spez. Gewichtes zum Füllen von Luftballons für militärische Zwecke. Gewöhnliche Ballons werden meist mit dem billigeren Leuchtgas gefüllt. Entzündet verbrennt er mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser.



Beim Entzünden des Wasserstoffs ist Vorsicht geboten. Es sind nämlich Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft¹⁾ (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bilden das sogenannte Knallgas) sehr explosiv. Man lasse in allen Fällen 15 bis 20 Minuten den Wasserstoff ausströmen, bevor man ihn entzündet, und bedecke selbst dann noch den ganzen Apparat vorher mit einem Tuche.

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reduktionsmittel. Die Reduktionswirkung kommt dadurch zu stande, daß der Wasserstoff die Neigung hat, Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, um mit diesem Wasser zu bilden. In der Hitze reduziert er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum Hydrogenio reductum* dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über Eisenoxyd bei Rotglut.



Aber auch in der Kälte schon wirkt er auf viele Körper reduzierend, namentlich im *statu nascendi* (s. S. 30). So wird von Wasserstoff im *statu nascendi* Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar bis zu Ammoniak reduziert, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Knallgas. Eine Mischung von (2 Vol.) Wasserstoff mit (1 Vol.) Sauerstoff heißt „Knallgas“. Wird eine solche Mischung entzündet, so verbrennt sie blitzschnell mit gewaltiger Explosion und Erzeugung einer sehr hohen Temperatur, etwa von 2500°C . Es ist deshalb beim Hantieren der Gemische von Wasserstoff (oder Leuchtgas) mit Sauerstoff (oder Luft) Vorsicht dringend geboten. S. oben.

Man kann aber die hohe Hitze der Wasserstoffflamme (d. h. des Knallgases) ohne daß Explosion eintritt, ausnützen, wenn man ein Wasserstoffgebläse, d. h. den sog. „Daniellischen Hahn“ benützt. Bei diesem werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Röhren zugeführt. Das den Wasserstoff zuführende Rohr ist doppelt so weit als das den Sauerstoff zuführende; es wird also dem Volumen nach doppelt soviel Wasserstoff als Sauerstoff zugeleitet. Eine Explosion kann nicht erfolgen, weil beide Gase sich erst nach dem Austritt miteinander vermischen und dieses Gemisch sofort verbrannt wird. — Mit Hilfe dieses Knallgasgebläses werden Platin, Eisen, Gold, Silber mit Leichtigkeit geschmolzen. Kreide wird weißglühend und strahlt ein blendendes Licht aus (Drummondsches Kalklicht).

An Stelle von Wasserstoff verbrennt man beim Knallgasgebläse in der Regel das leichter zu beschaffende Leuchtgas, welches etwa den gleichen Hitzeeffekt gibt wie Wasserstoff.

¹⁾ Durch Mischen von 2 Vol. Wasserstoff mit 5 Vol. Luft würde ein Gemisch von Knallgas mit Stickstoff entstehen. Siehe unter „Atmosphärische Luft“.

Pallad, Minut 4 stf.

Komprimierter Wasserstoff. Unter einem Drucke von 100 Atmosphären komprimierter (aber nicht verflüssigter) Wasserstoff gelangt in druckfesten Stahlzylindern (sog. Bomben) in den Handel.

Anwendung des Wasserstoffs: Als Reduktionsmittel, zum Füllen von Luftballons und zur Erzeugung hoher Temperaturen im Knallgasgebläse.

Die Halogene.

Unter diesem Namen werden die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefaßt. Die Benennung Halogene rührt her von ἅλς (Salz) und γεννώ (erzeuge), also zu Deutsch „Salzbildner“, und zwar aus dem Grunde, weil diese Elemente durch direkte Vereinigung mit den Metallen Salze erzeugen. *mit dem folgenden f. Richter, anorg. Chemie 7. St.*

Fluor.

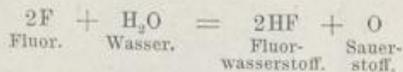
Fluorum. F = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande auf der Erde nicht vorhanden. In gebundenem Zustande kommt es namentlich als Calciumfluorid CaF_2 (Fluorcalcium, Flußspat) und als Kryolith $AlF_3 + 3NaF$ (auf Grönland) vor. Kleine Mengen von Calciumfluorid kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den tierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne enthält Calciumfluorid, welches durch die Nahrung von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

Das freie Fluor ist 1886 von *Moissan* durch Elektrolyse wasserfreier Fluorwasserstoffsäure dargestellt worden.



Es ist ein ungemein verbindungs-fähiges Element: Mit Wasserstoff vereinigt es sich schon im Dunklen zu Fluorwasserstoff $H + F = HF$, auf Wasser wirkt es ein unter Bildung von Fluorwasserstoff und Abscheidung von Sauerstoff.



Hellgelbes, unangenehm riechendes, im Geruche an unterchlorige Säure erinnerndes Gas. Es wirkt ähnlich wie Chlor auf Wasserstoff enthaltende Körper oxydierend ein, nur viel heftiger. Die meisten wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen werden von Fluor zerstört. Platin und Gold werden von Fluor in der Kälte nicht angegriffen.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Fluor sind bis jetzt nicht bekannt.

Chlor.

Chlorum. Cl = 35,45.

Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt, als Element aber erst 1810 von *Davy* erkannt. Ersterer hielt es für das Oxyd eines Elementes Murium; aus diesem Grunde findet sich in älteren Arzneibüchern für Aqua Chlori noch der Name *Aqua oxymuriatica*. Der Name Chlor wurde diesem Körper seiner gelblichgrünen Farbe wegen beigelegt (von $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ gelblichgrün).

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, in Verbindungen mit Metallen dagegen findet es sich häufig. Die verbreitetste, das Natriumchlorid oder Kochsalz NaCl, bildet einen normalen Bestandteil des Meerwassers und kommt außerdem an manchen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor, z. B. in Staßfurt und Wieliczka. Auch einige natürliche Quellen (Solen) enthalten größere Mengen von Kochsalz, z. B. die vom Salzkammergut, Halle, Inowrazlaw etc. Meerwasser enthält 1—3% Natriumchlorid.

Die Darstellung des Chlors geschieht fast immer dadurch, daß Salzsäure HCl mit leicht Sauerstoff abgebenden Agentien zusammengebracht wird. Dabei bildet der abgegebene Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser, während das Chlor frei wird.

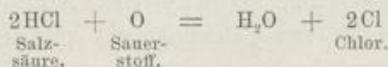
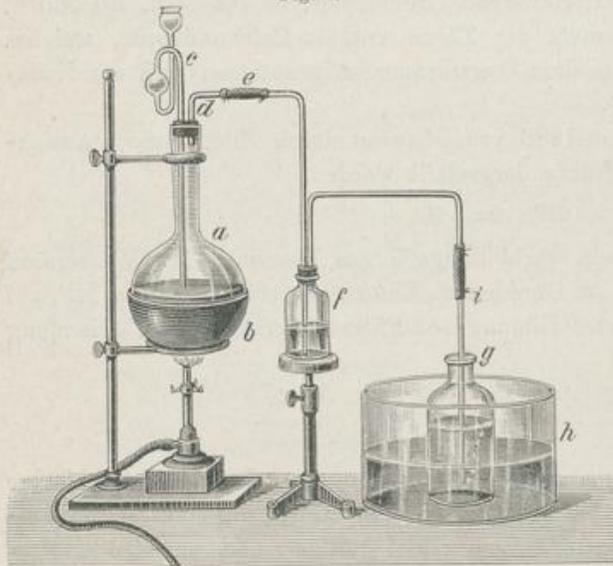


Fig. 3.



eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Weltersche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr d enthält, welches bei e mit der Waschflasche f, die zur Hälfte mit destilliertem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht

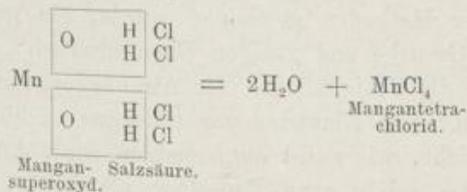
Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd MnO_2 , Kaliumdichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, Kaliumchlorat KClO_3 und andere.

Darstellung des Chlors.

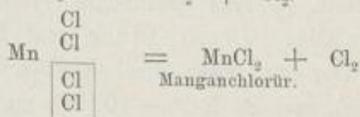
1. Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3.] In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnußgroßen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen

ist. Durch das Rohr i kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage g geleitet werden. Letztere steht in dem Temperiergefäß h. — Man gießt nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, daß der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Nähme man zu viel Salzsäure, so könnte dieselbe beim Erhitzen überdestillieren, trotz der vorgelegten Waschflasche sich dem Chlor beimengen und dasselbe verunreinigen. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad b und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Mangansuperoxyds statt, die Chlorentwicklung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemäßigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwicklung allmählich träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

Die Reaktion verläuft in 2 Phasen. In der Kälte löst sich der Braunstein MnO_2 in der Salzsäure unter Bildung von Wasser zu Mangantetrachlorid $MnCl_4$, und zwar:



Das gebildete Mangantetrachlorid aber zerfällt beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$.

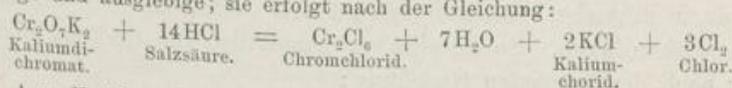


2. Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 Tl. Braunstein und 4 Tl. Kochsalz mit 12 Tl. konz. Schwefelsäure, die mit 6 Tl. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmäßige Entwicklung von Chlorgas. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

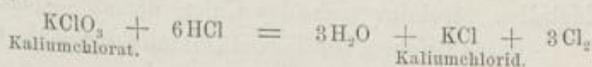


Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Mangansuperoxyds auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure. Man beachte, daß das in die Gleichung eingesetzte Kochsalz sein gesamtes Chlor abgibt. (Wichtig für die Gewinnung von Brom und Jod.)

3. Aus Kaliumdichromat und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 Tl. Kaliumdichromat (*Kalium dichromicum*) mit 330 Tl. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwicklung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



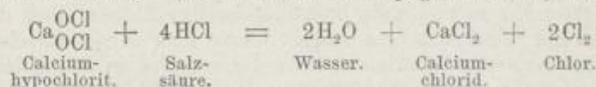
4. Aus Kaliumchlorat mit Salzsäure. In gewissen Fällen wird eine Mischung dieser beiden Substanzen mit Vorteil zur Chlorentwicklung benützt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprozessen oder zum Zerstören von organischen Substanzen (Leichteilen).



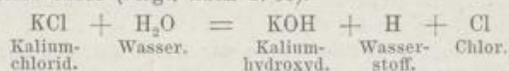
Hng. Tacon: Man löst 4 Cl mit Luft gemischt bei 370°-400° in Zinnchlorid, die mit Luft, d. h. 20 g gelöst sind.

Hng. Weldon: $MgCl_2$ die Mg 6 Cl mit im Luftstrom auf 1000° erhitzt: $MgCl_2 + 8 = MgO + Cl_2$

5. Um gasförmiges Chlor stets zur Hand zu haben, zersetzt man im Kippschen Apparate (s. Schwefelwasserstoff) aus Chlorkalk und Gips geformte Würfel durch Salzsäure.

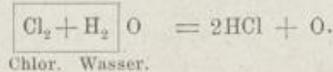


6. Elektrolytisch. In großem Maßstabe wird Chlor gegenwärtig gewonnen bei der Zersetzung des Kaliumchlorids (oder Natriumchlorids) durch den elektrischen Strom. Man erhält einerseits Kaliumhydroxyd (oder Natriumhydroxyd) und Wasserstoff, andererseits freies Chlor (vergl. auch S. 35).



Das gebildete Chlor ist, gleichgültig, ob es nach der einen oder der anderen dieser Methoden gewonnen wurde, ein gelblichgrünes Gas von erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Besonders schädlich wirkt es auf die Schleimhäute der Atmungsorgane. Man hat sich daher sorgfältig vor dem Einatmen von Chlorgas zu hüten! Gegenmittel gegen Chlor ist nicht, wie meist angenommen wird, Ammoniak, sondern Alkohol. Entweder trinkt man denselben als Likör, oder aber man atmet Alkoholdämpfe ein, indem man sich ein mit Alkohol getränktes Tuch vor den Mund hält. — Das spezifische Gewicht des Chlors ist, auf Luft = 1 bezogen, = 2,45. Durch Druck und Kälte (4 Atmosphären bei 0°) kann das Chlor zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet werden (flüssiges Chlor), welche bei — 102° C. zu einer gelben kristallinen Masse erstarrt. — Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist von der Temperatur des letzteren abhängig. Wasser von + 15° C. vermag etwa 2 Vol. Chlorgas zu lösen, Wasser von + 10° C. nimmt etwa 3 Vol. Chlorgas auf. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt sich das Chlor mit Wasser zu einer kristallisierenden Verbindung, welche Chlorhydrat genannt wird und die Zusammensetzung $\text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ besitzt, bei + 10° C. aber wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Auf diesen Umstand ist bei der Bereitung des Chlorwassers in der kalten Jahreszeit wohl zu achten; es muß alsdann das vorgelegte Wasser durch Erwärmen auf + 10° C. gehalten werden, weil es sonst zur Bildung von festem Chlorhydrat kommen kann.

In chemischer Beziehung ist das Chlor ein kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydierende Wirkung beruht darauf, daß es die Neigung hat, Wasserstoff zu entziehen und mit diesem Salzsäure HCl zu bilden, wobei dann in vielen Fällen Sauerstoff frei wird, welcher direkt oxydierend wirken kann. So zersetzt es namentlich im direkten Licht das Wasser nach der folgenden Gleichung:



Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direkt — es ist ja ein Halogen, s. S. 37 — unter Bildung von Salzen (Metallchloriden). Große Ver-

wandtschaft hat es unter den Schwermetallen z. B. zu Quecksilber, mit dem es sich schon in der Kälte verbindet. Es ist daher das Quecksilber vor Chlor sorgfältig zu schützen. — Chlor zerstört organische Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Auf Entziehung von Wasserstoff durch Chlor (also Oxydation) ist zurückzuführen das Bleichen der Pflanzenfarbstoffe (z. B. Lackmus, Indigo) durch Chlor. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfektionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden Mikroorganismen getötet und färbende Substanzen zerstört.

In den Handel gelangt flüssiges Chlor in druckfesten Stahlflaschen (Bomben). Dies ist aus dem Grunde möglich, weil Stahl durch trockenes Chlor nicht, sondern erst durch feuchtes Chlor angegriffen wird.

Aqua chlorata, Chlorwasser, Liquor Chlorigi. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch eine wässrige Auflösung des Chlorgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen. Man gewinnt sie durch Einleiten von reinem, gewaschenem Chlorgas in destilliertes Wasser bis zur Sättigung des letzteren (Fig. 3). Wesentlich für die Erlangung eines guten Chlorwassers ist, daß das Chlorgas, bevor es zur Absorption gelangt, in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen wird, um etwa übergegangene Salzsäure zurückzuhalten, und daß das mit Chlor zu sättigende Wasser eine geeignete Temperatur besitzt. Am vorteilhaftesten ist, wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, Wasser von $+10^{\circ}\text{C}$. Bei höheren Temperaturen wird vom Wasser zu wenig Chlor gelöst; das nämliche ist bei Temperaturen um 0° herum der Fall. Bei so niedrigen Temperaturen erfolgt außerdem noch leicht Ausscheidung des in grünlichen Kristallen kristallisierenden Chlorhydrates $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, welches durch Verstopfung der Leitungsröhren zu allerlei Unbequemlichkeiten Veranlassung gibt. — Daß die Sättigung des vorgelegten Wassers mit Chlor erfolgt ist, erkennt man daran, daß, wenn man das betreffende Gefäß mit der Hand verschließt und umschüttelt, diese einen Druck nach außen erfährt, nicht aber von der Flasche angesogen wird.

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor im direkten Lichte zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muss blaues oder rotes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in 1000 Gewichtsteilen nicht weniger als 4 Gewichtsteile Chlor, d. h. 0,4% Chlor enthalten.

Ueber die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maßanalyse.

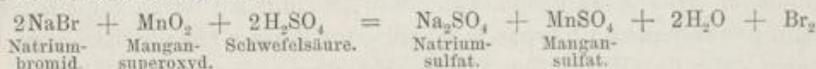
Reaktionen des freien Chlors. Es macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut daher Kaliumjodidstärkelösung. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

Brom.

Bromum. Br = 79,96.

Das Brom wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von βρόμος Gestank) gab. Im freien Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandteil des Meerwassers; 16 Liter desselben enthalten etwa 1 g Brom. Ferner kommt es in vielen Salzquellen und Solen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen, Staßfurt, Friedrichshall. Die Staßfurter Werke produzieren aus ihren Abraumsalzen gegenwärtig so viel Brom, daß der Gesamtbedarf Deutschlands gedeckt wird.

Die Bromsalze finden sich ihrer leichten Löslichkeit wegen in den letzten Mutterlaugen angereichert, welche man bei der Verarbeitung der Staßfurter Abraumsalze erhält. Zur Gewinnung des Broms werden die Mutterlaugen zur Trockne eingedampft, und der erhaltene Salzlückstand wird mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure destilliert.



Das hiebei dampförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Tonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor

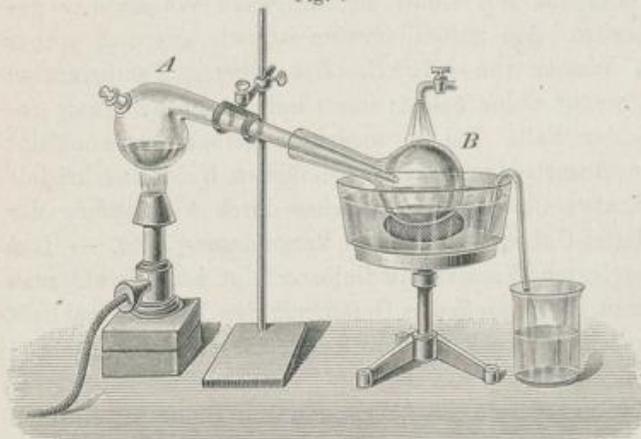
verunreinigt, das sich bei der Destillation gleichfalls bilden mußte, weil die Mutterlaugen stets noch Chlormetalle enthalten. Um es von dem beigemengten Chlor zu befreien, wird es einer nochmaligen sorgfältigen Rektifikation aus Glasgefäßen unterworfen.

Versuch. 10 g Kaliumbromid werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige tubulierte, mit

Glasstopfen zu verschließende Retorte A, gieße 200 ccm verdünnte Schwefelsäure auf, schüttele tüchtig um und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe kondensiere man in der Vorlage B durch gute Kühlung. **Vorsicht!** Man nehme den Versuch unter einem Abzuge oder im Freien vor! (Fig. 4.)

Das Brom ist eine tiefrotbraune Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 15° C. = 2,99 (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. Im wasserfreien Zustande erstarrt es bei — 24° C., wasserhaltiges Brom wird schon bei — 7° fest. Es siedet bei 63° C., doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbrot und

Fig. 4



besitz
Chlor
Geger
ist die
wäfr
in de
form
sehr
so kn
zu ein
unrein
wäfr
Filtr
verset
sich r
Jodab
wird.

chem
dem
gewe
, Br
gepr
wah
gloch
Jod
sich
von

Soda
Weg
Nan

Meta
verb

Chem

besitzt die nämlichen giftigen und zerstörenden Eigenschaften wie das Chlorgas. — 1 Tl. Brom löst sich in 33 Tl. Wasser¹⁾ von 15° auf. Bei Gegenwart von Bromwasserstoff oder Kaliumbromid oder Natriumbromid ist die Löslichkeit des Broms in Wasser sehr viel erheblicher. Eine 0,5%ige wässrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* in der Therapie verordnet.

In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrotgelber Farbe auf.

Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften steht das Brom dem Chlor sehr nahe. Es ist gleichfalls ein Oxydationsmittel, wirkt aber nicht ganz so kräftig wie dieses.

Prüfung. Es sei völlig flüchtig. — In überschüssiger Natronlauge soll sich Brom zu einer klaren Flüssigkeit auflösen. — Abscheidung öligier Tropfen würde eine Verunreinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wässrige Bromlösung (1:30) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Stärkelösung versetzt, so soll Blaufärbung nicht auftreten. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich mit vorhandenem Jod Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung, während das gebildete Eisenbromür durch Eisenchlorid nicht zersetzt wird. Jod erzeugt mit Stärkelösung die charakteristische blaue Jodstärke.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benützt; in der chemischen Technik dient es zur Darstellung der Brompräparate. Außerdem wird es als kräftiges und handliches Desinfektionsmittel vielfach angewendet. Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke das handliche „Bromum solidificatum“, welches aus Kieselgur (Infusorienerde) gepreßte und mit Brom getränkte Stängelchen darstellt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Glasstopfenflaschen mit Ueberfangglocke, welche zweckmäßig in Wasser gestellt werden.

Reaktionen des freien Broms. Brom macht aus Kaliumjodid Jod frei, es färbt also Kaliumjodidstärkelösung blau. — Stärkelösung an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff oder von Chloroform wird Brom mit rotgelber Farbe gelöst.

Jod.

Jodum. J = 126,85.

Dieses Element wurde 1812 von *Courtois* in der Mutterlauge von Soda aufgefunden, die aus der Asche von Seepflanzen gewonnen war. Wegen der veilchenblauen Farbe seines Dampfes erhielt es später den Namen Jod (ἰώδης veilchenartig).

Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei, sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind ziemlich verbreitet, kommen aber nirgends in größerer Menge vor. So finden

¹⁾ Eine solche gesättigte wässrige Bromlösung ist das „Bromwasser des Chemikers“.

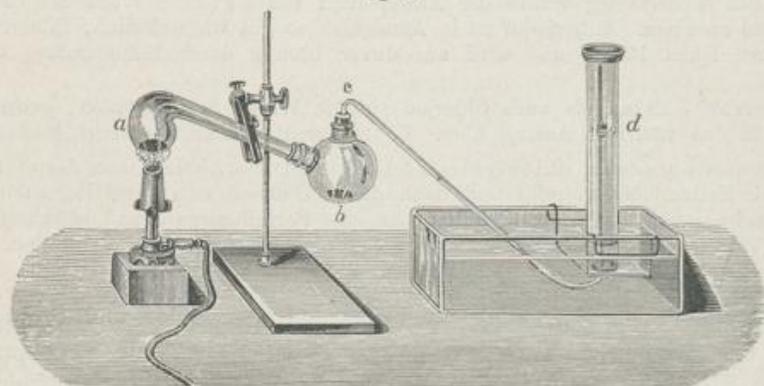
Sauerstoff.

Oxygenium. O = 16.

Der Sauerstoff ist das auf der Erde verbreitetste Element und auch dasjenige, welches in größter Menge vorkommt. Im freien Zustande ist er ein Bestandteil der Luft, welche im wesentlichen aus ungefähr 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff besteht. In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff das Wasser, außerdem ist er ein Bestandteil sehr vieler organischer Verbindungen und der meisten Mineralien. Er wurde 1774 von *Priestley* und *Scheele* fast gleichzeitig entdeckt und von *Lavoisier* eingehend studiert.

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Me-

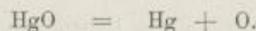
Fig. 5.



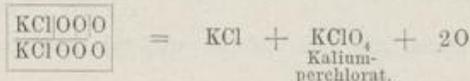
talle: des Goldes, Silbers, Quecksilbers; ferner die sog. Superoxyde, wie Barymsuperoxyd BaO_2 , Mangansuperoxyd MnO_2 und Chromsäureanhydrid CrO_3 .

I. Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende (Fig. 5):

Man erhitzt in einem Korbchen a von schwer schmelzbarem Glase rotes Quecksilberoxyd HgO . Letzteres zerfällt dabei in metallisches Quecksilber, welches sich bei b sammelt, und in Sauerstoff, der durch das Rohr c entweicht und in dem Zylinder d aufgefangen wird.



II. Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von Kaliumchlorat KClO_3 . — Eine gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit kristallisiertem Kaliumchlorat beschickt und dann erhitzt. (Das Kaliumchlorat muß möglichst rein sein, es darf namentlich keine Kohlenstückchen, Papierreste oder Holzsplitter enthalten, da sonst leicht Explosion eintritt.) Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwicklung und zwar verläuft der Prozeß in zwei Phasen:



Druck von 32 Atmosphären bei einer Temperatur von -140° C. zu einer bläulichen Flüssigkeit verflüssigt. Dieser flüssige Sauerstoff siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei -180° C. Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei -118° C.

In chemischer Hinsicht ist der Sauerstoff ein Oxydationsmittel. Er verbindet sich mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors. Mit dem Stickstoff vereinigt er sich nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Indessen ist die Verbindungsfähigkeit oder die Energie, mit welcher sich der Sauerstoff mit den einzelnen Elementen verbindet, eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle vereinigen sich mit dem Sauerstoff (oxydieren sich) schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phosphor bei etwa 40° C.; andere Elemente bedürfen einer viel höheren Temperatur (Entzündungstemperatur).

Bisweilen geht die Vereinigung des reinen Sauerstoffs mit den Elementen unter Feuererscheinung vor sich. Eine glimmende Kohle entzündet sich in reinem Sauerstoff und verbrennt mit glänzendem Licht. Entzündeter Schwefel, der sonst nur spärliches Licht aussendet, gibt im Sauerstoffstrom ein blendendes, bläulichweißes Licht. Phosphor verbrennt mit intensiv weißer Flamme, Eisen mit glänzendem Licht unter lebhaftem Funkensprühen.

Mit Wasserstoff gemischt, gibt der Sauerstoff ein explosives Gasgemenge, das sogenannte Knallgas (vergl. S. 36). Praktische Anwendung findet der Sauerstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen im Knallgasgebläse, ferner als Heilmittel und zwar in Form von Einatmungen gegen Kohlenoxydgasvergiftungen, auch als „Sauerstoffwasser“, d. h. mit Sauerstoffgas gesättigtes Wasser.

Erkennung. Man erkennt den Sauerstoff daran, daß ein glimmender Holzspan mit glänzender Lichterscheinung zu brennen beginnt, wenn er in dieses Gas gehalten wird.

Ozon.

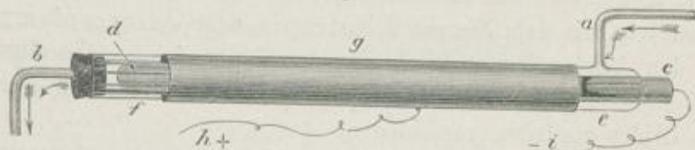
O_3 .

Eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das Ozon (von ὄζω ich rieche) oder der aktive Sauerstoff. Dasselbe wurde 1840 von Schönbein entdeckt; es entsteht aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsam verlaufenden Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den eigentümlichen Phosphorgeruch), bei der Oxydation der Terpene (z. B. des Terpentins) und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradienwerken. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6% Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft oder Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet.

Der in Fig. 6 abgebildete Siemenssche Ozonisor besteht aus zwei in einander geschobenen Glasröhren, von denen die äußere als ef, die innere als cd bezeichnet ist. Zwischen beiden befindet sich ein ringförmiger Raum, durch welchen Luft oder Sauerstoff geleitet werden kann. Die äußere Röhre ef ist auf der Außenseite, die innere Röhre cd auf der Innenseite mit Stanniol belegt. Beide Belegungen sind mit Ableitungsdrähten verbunden, welche bei h und i an die Pole eines Induktionsapparates angeschlossen werden. Setzt man den letzteren in Tätigkeit, so erfolgt der Ausgleich der Elektrizitäten der beiden Stanniolbeläge durch das isolierende Glas hindurch und aus diesem Grunde als dunkle Entladung (d. h. ohne Funkenbildung). Unter diesen Bedingungen wird der zwischen beiden Röhren befindliche oder strömende Sauerstoff zum Teil in Ozon verwandelt.

Kühlt man ein so erhaltenes Gemisch von Sauerstoff und Ozon durch flüssigen Sauerstoff ab, indem man es durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Röhre leitet, so scheidet sich das reine Ozon als eine kornblumenblaue Flüssigkeit ab, welche sich bei -110° in ein blaues Gas verwandelt. Dieser Uebergang des flüssigen Ozons in den Gaszustand ist häufig von heftigen Explosionen begleitet. Wegen dieser Schwierigkeit der Handhabung des flüssigen, reinen Ozons wird dieses nur ausnahms-

Fig. 6.



weise einmal zu rein wissenschaftlichen Zwecken dargestellt, und in der Praxis versteht man auch heute noch unter „Ozon“ schlechthin die niedrigprozentigen Gasgemenge von Sauerstoff oder Luft mit Ozon.

Das Ozon besitzt einen eigentümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen, Silber, Quecksilber und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre bezüglichen Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydiert (Sterilisation von Wasser); aus diesem Grunde werden dem Ozon auch heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben in der Annahme, daß durch dasselbe pathogene Mikroorganismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bzw. durch Verdunsten von Wasser entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradierwerke zurückgeführt. Durch Erhitzen auf 300° C. wird Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt.

Reaktionen. Die Reaktionen des Ozons ähneln in vieler Hinsicht denen des Wasserstoffsperoxyds; doch lassen sich beide immerhin voneinander unterscheiden. Das Ozon macht aus Kaliumjodid Jod frei, färbt also Kaliumjodidstärkepapier blau. Gleichzeitig tritt nach der Formel:

$2KJ + H_2O + O_3 = J_2 + O_2 + 2KOH$ freies Kalihydrat auf, so daß mit Kaliumjodid getränktes rotes Lackmuspapier gebläut wird. (Unterschied von Chlor und salpetriger Säure.) Einige organische Farblösungen, wie Lackmus, Indigo, werden entfärbt, Guajakharztinktur (*Tinctura resinac Guajaci*) wird blau gefärbt. Feuchtes blankes Silberblech wird von Ozon unter Bildung von Silbersuperoxyd Ag_2O_2 geschwärzt. Chromsäure gibt mit Ozon keine Farbreaktion, wie sie dem Wasserstoffsuperoxyd eigentümlich ist.

Allotropie. Im vorhergehenden war erwähnt worden, das Ozon sei eine „allotrope“ Modifikation des Sauerstoffs. Damit ist gesagt, daß ein und derselbe einfache Stoff, im vorliegenden Falle der Sauerstoff, in verschiedenen Zuständen vorkommen kann. — Stofflich existiert zwischen Sauerstoff und Ozon kein Unterschied, beide bestehen nur aus Sauerstoffatomen; trotzdem aber besitzen sie so verschiedene Eigenschaften.

Die Tatsache nun, daß einige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und andere, in verschiedenen Zuständen vorkommen, bezeichnen wir mit dem Namen Allotropie oder Allotropismus. Wir erklären den Allotropismus durch die Annahme, in den einzelnen Molekülen sei entweder die Anzahl der Atome oder ihre Lagerung zueinander, vielleicht beides zugleich, verschieden.

So drücken wir graphisch die Verschiedenheit des Sauerstoff- und des Ozonmoleküls durch folgende Zeichen aus:

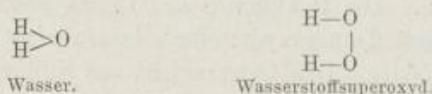


Hervorzuheben ist noch, daß allotropische Zustände sich nur bei Elementen finden, daß wir für ähnliche Verhältnisse bei chemischen Verbindungen diesen Namen nicht gebrauchen.

Die Versuche, das Ozon in haltbare Form zu bringen, sind bisher fehlgeschlagen. Lösungen des Ozons in Wasser oder in Oel enthalten nach kurzer Zeit der Aufbewahrung kein Ozon mehr.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Mit dem Wasserstoff gibt der Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser H_2O und das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 .



1 kg Wasser = Calorie = die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 kg reinen reinen Wasser

1. Wasser.

von 15° auf 16° zu erhitzen.
1. Richter 4. 91 u. folg.

H₂O = 18,02.

Das Wasser entsteht bei sehr vielen chemischen Prozessen, z. B. bei der Vereinigung der Basen und Säuren zu Salzen, ferner bei der Verbrennung der meisten organischen Substanzen. Direkt kann es erhalten werden durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sich dies bei jeder Wasserstoffflamme durch Auffangen der Verbrennungsprodukte nachweisen läßt¹⁾. Es ist auf unserem Planeten sehr reichlich vorhanden und wohl die in größter Menge vorkommende Verbindung.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, in großen Schichten erscheint es bläulich gefärbt; daher rührt beiläufig die blaue Farbe des Meeres und der tiefen Landseen. Abgesehen von dem flüssigen Aggregatzustande kennen wir es noch im festen als Eis und im dampfförmigen als Wasserdampf. — Köhlen wir Wasser ab, so zieht es sich zusammen, und zwar ist dies so lange der Fall, bis es die Temperatur + 4° C. erreicht hat. Bei dieser Temperatur besitzt das Wasser seine größte Dichtigkeit, denn bei weiterer Temperaturerniedrigung dehnt es sich wieder aus. Bei 0° erstarrt es, es kristallisiert, wird zu Eis. Letzteres ist spezifisch leichter als Wasser von + 4° C., schwimmt also auf diesem. Dieser Umstand ist für unsere klimatischen Verhältnisse von größter Bedeutung. Wäre nämlich das Umgekehrte der Fall, bildete das Eis während der kalten Jahreszeit nicht die schützende Decke der Gewässer, sondern sänke es auf den Boden der Gewässer, so würden in kalten Gegenden die Flüsse und Seen bis zum Grunde gefrieren, und die Sommerwärme würde dann nicht hinreichen, dieselben wieder aufzutauen, das Klima würde ein arktisches werden.

Beim Erwärmen dehnt sich das Wasser aus; unter einem Drucke von 760 mm siedet es bei 100° C., d. h. es verwandelt sich in Dampf. Aber schon bei mittlerer Temperatur findet eine allmähliche Verdampfung des Wassers statt, die wir Verdunstung nennen.

Das in der Natur frei vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schnee- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Natriumchlorid; außerdem organischen und organisierten Staub. So verunreinigtes Wasser neigt zur Fäulnis und darf daher nur zur Darstellung gröberer chemischer und pharmazeutischer Präparate benützt werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flußwässer enthalten im allgemeinen die löslichen Bestandteile derjenigen geologischen Schichten, über welche

¹⁾ Stülpt man einen Trichter über eine Wasserstoffflamme, so zeigt es sich, daß derselbe sich mit Wassertröpfchen beschlägt.

sie fließen. Sie dienen namentlich zum Trink- und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zwecke das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchgesickerte und über einer undurchlässigen (Ton-)Schicht sich ansammelnde Wasser. Als Quellwasser bezeichnet man das freiwillig zu Tage tretende Grundwasser. Die wesentlichen im Trinkwasser vorkommenden Bestandteile sind nachstehende:

Unschädliche.	Verdächtige.
Kohlensaurer Kalk.	Salpetersaure Salze.
Schwefelsaurer Kalk.	Salpetrigsaure Salze.
Chloride (von Na, K, Mg).	Ammoniaksalze.
Sauerstoff.	Schwefelwasserstoff.
Kohlensäure.	Organismen.

Wasser zu Trinkzwecken soll in 100,000 Tl. nicht mehr als 50 bis 60 Tl. festen Rückstand enthalten; ausgenommen hiervon sind natürlich alle medizinischen Zwecken dienenden Mineralquellen, obwohl ihr Gehalt an festen Bestandteilen bisweilen ein vielfach höherer ist.

Ein Gehalt an kohlen-saurem oder schwefel-saurem Kalk im Trinkwasser ist zulässig, falls er gewisse Grenzen (cf. Gesamt-rückstand) nicht überschreitet. Für gewisse technische Zwecke aber ist ein solcher Gehalt unerwünscht, z. B. zum Waschen von Wäsche, zum Speisen von Dampfkesseln und zum Kochen von Hülsenfrüchten. Der Kalk geht mit der Seife eine unlösliche Verbindung (Kalkseife) ein und bedingt einen Mehrverbrauch an Seife. In den Dampfkesseln setzt er sich als Kesselstein an die Wandungen, und Hülsenfrüchte lassen sich in kalkhaltigem Wasser nicht weichkochen, weil der beim Erhitzen sich ausscheidende Kalk eine Hülle um die Früchte bildet und den Zutritt von Wasser und Wärme erschwert. In der Praxis sucht man diesen Uebelständen durch Zusatz von Soda oder Borax zu begegnen. Stark kalkhaltiges Wasser nennt man hart, wenig kalkhaltiges weich.

Chloride sind in geringer Menge ebenfalls unbedenklich. In manchen Fällen jedoch können sie durch Zufließen des Inhaltes von Senkgruben in das Wasser hineingelangt sein (es wird nämlich alles dem Organismus zugeführte Kochsalz durch den Urin wieder ausgeschieden) und geben dann mit Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung eines Wassers.

Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr wertvolle Bestandteile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wasser nennt man Sauerlinge: Selters, Apollinaris, Bilingieöhübel, Johannisbrunnen, Obersalzbrunn, Roisdorf.

Salpetersäure, Salpetrigsäure und Ammoniak, bzw. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich

durch
stande
S
gruber
selbstv
O
gelten
das m
Wasse
hafte
bestim
vorzug
alge
Beggie
Wasse
Mikro
enthäl
Z
wasser
wass
bei gr
nicht
einwar
immer
der E
wass
entnor
A
beiten
Aqua
L
Trenn
die D
schen
säure,
destill
überge
R
darf w
durch
ändert
liertes
mit 0,3
werden

durch Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäkalmassen) entstanden sind.

Schwefelwasserstoff stammt in den meisten Fällen aus Senkgruben und macht daher ein Wasser stets verdächtig; ausgenommen sind selbstverständlich die medizinischen Zwecken dienenden „Schwefelquellen“.

Organismen sind nicht in allen Fällen bedenklich; als unschädlich gelten Diatomeen und die spangrünen Süßwasseralgen. Dagegen weist das massenhafte Vorkommen blaugrüner Algen darauf hin, daß das Wasser schon eine merkliche Verunreinigung erfahren hat. Das massenhafte Vorkommen gewisser Abwaspilze weist unter Umständen auf ganz bestimmte Verunreinigungen hin. So lebt die Pilzalg *Sphaerotilus natans* vorzugsweise in Wasser, welches häusliche Abwasser enthält, die Pilzalg *Leptomitus lacteus* in Abwassern der Zucker- und Stärkefabriken, *Beggiatoa alba* in Wassern, welche Schwefelwasserstoff enthalten. — Wasser, welches Gifte im chemischen Sinne oder nachweislich pathogene Mikroorganismen, z. B. die Erreger von Cholera, Milzbrand oder Typhus enthält, ist als gesundheitsschädlich zu erklären.

Zur Trinkwasserversorgung kommen in Betracht: Quellwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser (Fluß-, See-, Teichwasser). Gutes Quellwasser ist als das vorzüglichste Trinkwasser anzusehen, indessen liegt bei größerem Bedarf die Gefahr vor, daß die Wassermenge schließlich nicht hinreicht. Grundwasser aus Tiefen von etwa 10 m ist hygienisch einwandfrei, aber häufig eisenhaltig. Trotzdem wird es neuerdings in immer steigendem Maße zur Trinkwasserversorgung herangezogen, da sich der Eisengehalt durch Lüftung und Filtration beseitigen läßt. Flußwasser, welches als Trinkwasser dienen soll, muß oberhalb der Städte entnommen und einer sorgfältigen Sandfiltration unterworfen werden.

Aqua destillata. Zum Arzneigebrauch und zu chemischen Arbeiten wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser benützt, die Aqua destillata.

Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bzw. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destilliertes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergehenden Anteile zu verwerfen.

Reines destilliertes Wasser muß farblos, geruchlos und geschmacklos sein. Es darf weder durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Quecksilberchlorid (Ammoniak), noch durch Schwefelwasserstoffwasser, auch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, verändert (Metalle) oder durch Kalkwasser (Kohlensäure) getrübt werden. 100 ccm destilliertes Wasser, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung 3 Minuten lang gekocht, dürfen nicht farblos werden (organische Substanz, salpetrige Säure). — Ein nicht zu kleines Quantum, also

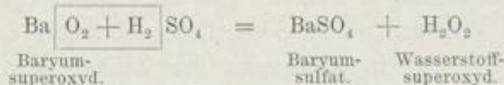
etwa 0,2 Liter destilliertes Wasser, darf beim Verdampfen absolut keinen Rückstand hinterlassen.

Das destillierte Wasser ist in sorgfältig geschlossenen Gefäßen, niemals in offenen Töpfen oder dergleichen aufzubewahren, da es leicht Verunreinigungen aus der Luft aufnimmt.

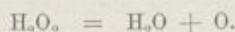
2. Wasserstoffsperoxyd.



Hydrogenium peroxydatum. Dasselbe wird dargestellt durch Anrühren von Baryumsperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure.



Nach beendigter Reaktion wird das entstandene Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat im luftverdünnten Raume eingeeengt. Man erhält so das Wasserstoffsperoxyd in Form eines hellen Sirups. Das Wasserstoffsperoxyd wirkt oxydierend, indem es sich in Wasser und Sauerstoff zerlegt.



Organische Farbstoffe (z. B. Lackmus) werden durch dasselbe gebleicht, aus Kaliumjodid wird Jod freigemacht. — Es wird als Antiseptikum angewendet, außerdem als Kosmetikum, weil es nämlich die Eigenschaft hat, dunkles Haar goldgelb zu färben und die Zähne weiß zu machen. — Das Wasserstoffsperoxyd der Offizinen enthält rund 3 Gewichtsprocente H_2O_2 .

Reaktionen. 1. Fügt man zu einer wäßrigen Wasserstoffsperoxydlösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure sowie etwas gelöstes Kaliumchromat und schüttelt dann mit Aether aus, so färbt sich letzterer kornblumenblau. — 2. Säuert man Wasserstoffsperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumpermanganat hinzu, so tritt lebhaftere Sauerstoffentwicklung ein. *(maximalste Sauerstoffentwicklung)*

Die Halogensäuren.

Die Halogene vereinigen sich, wie mit Metallen, so auch direkt mit dem Wasserstoff. Die so erhaltenen Verbindungen, die Halogenwasserstoffverbindungen, charakterisieren sich dadurch, daß ihr Wasserstoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; sie sind also echte Säuren. Zu ihnen werden gerechnet:



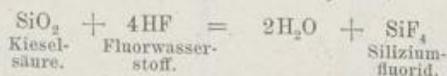
Außer diesen Verbindungen leiten sich von den Halogenen noch andere, gleichfalls säureartigen Charakters ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während man die ersteren unter dem Namen der

Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenzufassen pflegt, heißen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure HF, *Acidum hydrofluoricum*, Flußsäure, erhält man durch Erhitzen von Calciumfluorid (Flußspat) mit konzentrierter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei als ein farbloses Gas,



welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten läßt; dieselbe siedet bei 19,5° und erstarrt bei -102° C. In der Praxis bezeichnet man als „Fluorwasserstoffsäure“ schlechthin die Lösungen dieses Gases in Wasser. Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Die wasserfreie Säure greift Glas so gut wie gar nicht an. Sobald sie aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit angezogen hat, ist die Einwirkung auf Glas eine sehr energische. Daher muß Fluorwasserstoffsäure in Flaschen von Kautschuk (oder Platin) aufbewahrt werden. Mit Kieselsäure SiO₂ geht Fluorwasserstoffsäure die leichtflüchtige Verbindung Siliziumfluorid SiF₄ ein;



aus diesem Grunde benützt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maße zum Glasätzen und in der Mineralanalyse, um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen. Sie wird auch in der Gärungstechnik verwendet, weil sie in gewisser Verdünnung zwar die störenden Organismen tötet, der Hefe aber nicht schadet.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt die Atmungsapparate sehr stark und kann unter Umständen tödlich wirken.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heißen „Fluoride“; eines der wichtigsten ist das Natriumfluorid NaF.

Reaktion. Man erkennt die Fluorwasserstoffsäure an ihrer Fähigkeit, Glas zu ätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man ein Uhrglas mit einem dünnen Wachsüberzuge, ritzt in diesen Schriftzeichen ein und läßt alsdann die Säure einwirken. — Liegt nicht die freie Säure, sondern ein Salz der Fluorwasserstoffsäure vor, so erhitzt man dieses in einem Platinfäß mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf das mit Wachs überzogene etc. Uhrglas einwirken. In beiden Fällen zeigen sich nach Entfernung des Wachsüberzugs die Schriftzeichen in das Glas eingätzt.

Die Säuren des Chlors.

Säuren.	Anhydride.
HCl Chlorwasserstoffsäure.	—
H—O—Cl Unterchlorige Säure.	Cl—O—Cl Unterchlorigsäureanhydrid.
H—O—O—Cl Chlorige Säure.	—
—	ClO ₂ Unterchlorsäureanhydrid (Chlordioxyd)
H—O—O—O—Cl Chlorsäure.	—
H—O—O—O—O—Cl Ueberchlorsäure.	—

HCl ist in freier Form

Chlorwasserstoffsäure HCl, Salzsäure. Kommt im freien Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen Südamerikas und auf Java vor. Freie Salzsäure findet sich auch zu etwa 0,1% im Magensaft des Menschen und spielt für den Verdauungsvorgang

eine wichtige Rolle. In Form von Salzen ist sie weitverbreitet; das bekannteste Salz der Chlorwasserstoffsäure, das Natriumchlorid oder Kochsalz NaCl, ist über die ganze Erde verbreitet.

Chlorwasserstoffsäure entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen aufeinander nicht ein; sowie es aber dem direkten Sonnenlichte

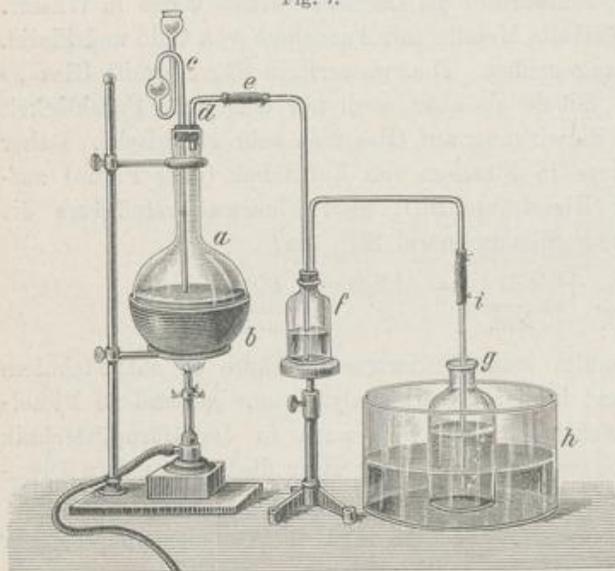


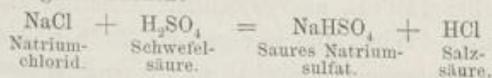
Fig. 7.

Chlorwasserstoff ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter heftiger Explosion. F— Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner allmählich durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des direkten Lichtes, sie ist daher eine regelmäßige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



Darstellung. Praktisch wird die Salzsäure durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der in Fig. 7 gezeichnete Kolben a wird mit 10 Th. Kochsalz besetzt; durch das Trichterrohr c läßt man allmählich ein erkaltetes Gemisch aus 18 Th. arsenfreier Schwefelsäure und 4 Th. Wasser zufließen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche man durch allmähliches Erhitzen befördert. Das freiwerdende Chlorwasserstoffgas wird, um es von etwa mechanisch mitgerissener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche f durch Wasser gewaschen und in der mit destilliertem Wasser beschickten Vorlage g zur Absorption

gebracht. Die Zersetzung des Natriumchlorids durch Schwefelsäure läßt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Man wählt absichtlich dieses Verhältnis von 1 Mol. NaCl auf 1 Mol. H₂SO₄, weil alsdann die Reaktion schon bei etwa 130° C. zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. H₂SO₄ die Reaktion erst bei 300° C. beendet sein würde zum Nachteil der verwendeten Glasgefäße.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre, weiße Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei — 113° C. erstarrt. Das spez. Gewicht des Gases ist auf Luft = 1 bezogen = 1,26. In Wasser ist das Chlorwasserstoffgas ungemein leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. Chlorwasserstoff. Will man daher das Gas auffangen, so geschieht dies über Quecksilber, nicht über Wasser. Das Trocknen von Chlorwasserstoffgas geschieht durch trockenes Calciumchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure. Während man theoretisch unter Chlorwasserstoff oder Salzsäure eigentlich nur die gasförmige Verbindung HCl verstehen sollte, hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, mit den Namen Chlorwasserstoffsäure und Salzsäure Lösungen des Chlorwasserstoffgases in Wasser zu belegen.

Acidum hydrochloricum, Acidum muriaticum, reine Salzsäure. Benützt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Natriumchlorid, so erhält man auch ein reines Salzsäuregas. Nachdem dasselbe eine mit kleinen Mengen Wasser beschickte Waschflasche passiert hat, leitet man es zur Absorption in ein Gefäß mit destilliertem Wasser. Auf 10 Tl. Kochsalz schlägt man 15 Tl. destilliertes Wasser vor. Da das Salzsäuregas in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch trotzdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Anteile, weil spezifisch schwerer, zu Boden sinken, so daß das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Anteile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprozeß, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das Acidum hydrochloricum des D. A. B. ist eine farblose, an der Luft rauchende und mit Ammoniakdämpfen weiße Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spez. Gewicht ist bei 15° C. = 1,124, entsprechend einem Gehalte von rund 25 Gew.-Tl. gasförmiger Salzsäure HCl in 100 Gew.-Tl. (sie ist 25%ig). Wird die 25%ige Salz-

säure der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst gasförmiger Chlorwasserstoff; bei 110° C. aber destilliert konstant eine Salzsäure von rund 20% HCl über. Wird eine weniger als 20% HCl enthaltende Salzsäure destilliert, so entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis die Konzentration der rückständigen Säure = 20% HCl ist. Alsdann destilliert auch in diesem Falle eine Säure mit 20% HCl über. Man muß daher annehmen, daß diese 20%ige Salzsäure nicht eine bloße Mischung ist, sondern eine chemische Verbindung darstellt, und zwar ist diese als ein Salzsäurehydrat der Zusammensetzung $\text{HCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen. — Mit Silbernitrat gibt sie einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl , welches in Ammoniak leicht löslich ist. — Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man an seiner grünlichen Farbe, ferner am Geruche und daran erkennt, daß es feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht und aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzt.

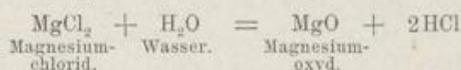
Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Salzsäure eine einbasische Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben mit Metallen entstehen die Salze der Salzsäure; man nennt dieselben Chloride, z. B.:

HCl	NaCl	II BaCl ₂	III BiCl ₃	IV PtCl ₄
Salzsäure.	Natriumchlorid.	Baryumchlorid.	Wismuthchlorid.	Platinchlorid.

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte und mit Ammoniak etwas abgestumpfte Säure soll auf Zusatz von Zinkjodidstärkelösung nicht blaue Färbung annehmen (freies Chlor), und durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle, Arsen). — Durch Baryumnitrat soll innerhalb 5 Minuten keine Trübung entstehen (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von volum. Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schweflige Säure, welche durch das Jod zu Schwefelsäure oxydiert wird). — 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) sollen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen; die Bläuung muß sofort zu beobachten sein; später eintretende Blaufärbung kann auch durch Zersetzung des Kaliumferrocyanids bedingt sein). — Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunkle Färbung nicht eintreten (Arsen würde durch braune Färbung erkannt werden). Ueber die Gehaltsbestimmung vgl. Maßanalyse.

Acidum hydrochloricum dilutum, verdünnte Salzsäure, wird durch Mischen gleicher Teile Acidum hydrochloricum und Aqua destillata dargestellt. Enthält 12,5% Salzsäure HCl und hat ein spez. Gewicht von 1,061 bei 15° C.

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, wird durch Einwirkung von roher Schwefelsäure auf Natriumchlorid als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblancschen Prozess erhalten. Neuerdings gewinnt man sie in Staßfurt durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Magnesiumchlorid:

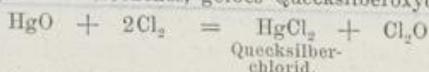


Ihr spez. Gewicht sollte mindestens 1,155 betragen, was einem Minimalgehalt von etwa 30% an gasförmiger Salzsäure entspricht. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Tonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äußerlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden. Die zum pharmazeutischen Gebrauche benützte rohe Salzsäure sollte Arsen nur in Spuren enthalten. Die rohe Salzsäure des Handels enthält häufig relativ große Mengen Arsen. Wirkt solche arsenhaltige Säure auf Metalle, z. B. Zink oder Eisen, so entsteht der furchtbar giftige Arsenwasserstoff. Die Verwendung stark arsenhaltiger roher Salzsäure in der Technik hat schon wiederholt Todesfälle zur Folge gehabt.

Acidum hydrochloricum fumans, rauchende Salzsäure, ist eine höchst gesättigte Lösung von Salzsäuregas in Wasser. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,190 spez. Gewicht, entsprechend einem Gehalt von rund 38% HCl. 317/100

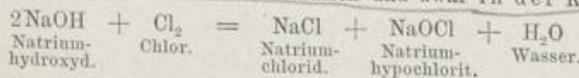
Reaktionen der Salzsäure. Sie bildet mit Ammoniakdämpfen weiße Nebel von Ammoniumchlorid. — Beim Erwärmen mit Braunstein (Mangansuperoxyd) entwickelt sie Chlorgas. — Mit Silbernitratlösung gibt sie einen käsigen, weißen Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl₂O, Chlormonoxyd, entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.



Es ist bei etwa 0° eine braune Flüssigkeit, welche leicht in Chlor und Sauerstoff zerfällt, daher stark oxydierende Eigenschaften besitzt. — Für den Pharmazeuten ist sie nur von theoretischem Interesse. — Diesem Anhydrid entspricht das Hydrat:

Unterchlorige Säure ClOH. Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd verteilt ist. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydierende Eigenschaften. Da sie überhaupt nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine einbasische Säure und bildet nur neutrale Salze; diese werden Hypochlorite genannt. Für den Pharmazeuten sind wichtig die Alkalisalze der unterchlorigen Säure. Dieselben werden dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Lösungen der ätzenden Alkalien und zwar in der Kälte, z. B.:



Das Natriumhypochlorit NaOCl ist der wirksame Bestandteil der *Eau de Javelle*, das Kaliumhypochlorit KOCl derjenige der *Eau de Labarraque*. Beide lösen Arsenspiegel auf, nicht aber Antimonspiegel!

Von besonderem Interesse ist für Pharmazeuten das Calciumhypochlorit Ca(OCl)₂, weil es den wirksamen Bestandteil des Chlorkalks darstellt.

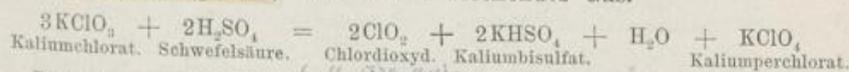
Calcaria chlorata, Chlorkalk, Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas¹⁾ über gelöschten, pulverförmigen, eisen-

¹⁾ Seit einigen Jahren kommt ein sog. „elektrolytischer Chlorkalk“ in den Handel mit einem Gehalt von rund 40% wirksamem Chlor. Dieser Chlorkalk

[Chlorigsäureanhydrid, Chlortrioxyd, Cl_2O_3]. Durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit Salpetersäure und reduzierenden Substanzen, z. B. Arsenigsäureanhydrid, entsteht ein gelbgrünes Gas, welches früher als Chlortrioxyd angesehen wurde. Es ist indessen als ein Gemenge von Unterchlorsäureanhydrid ClO_2 , freiem Chlor und Sauerstoff erkannt worden. Diese Verbindung ist daher zu streichen.

Chlorige Säure, ClO_2H . Diese Säure ist nur in ihren Salzen bekannt, welche „Chlorite“ genannt werden. Das Kaliumsalz (Kaliumchlorit ClO_2K) entsteht durch Einwirkung von Unterchlorsäureanhydrid auf berechnete Mengen von Kaliumhydroxyd. Die Chlorite haben praktisches Interesse für den Pharmazeuten nicht. *sd₂ + 2KOH - KCl₂ + HCl₂ + H₂O*

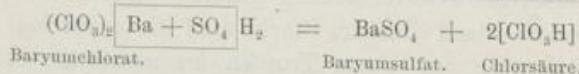
Unterchlorsäureanhydrid, Chlordioxyd, ClO_2 oder Cl_2O_4 . Entsteht durch vorsichtiges Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure. Unterhalb + 10° C. eine dunkelrote Flüssigkeit, welche sich leicht (unter Explosion!) zersetzt. Oberhalb + 10° C. ein gelbgrünes, chlorähnlich riechendes Gas. *FW. Schmidt 1-306*



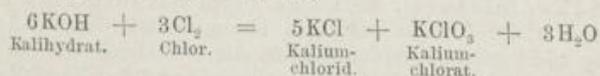
In Wasser ist es leicht löslich, in Kalilauge löst es sich zu Kaliumchlorit und Kaliumchlorat. Wirkt energisch oxydierend, in Berührung mit organischen (brennbaren) Stoffen erfolgt Entzündung.

Versuch. Man reibe 0,1 g Kaliumchlorat (Kalium chloricum), aber nicht mehr, zu Pulver, mische dieses leicht mit 0,2 g Milchzucker und befeuchte diese Mischung mittels eines Glasstabes mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Es erfolgt Entzündung unter gleichzeitiger Entwicklung chlorähnlich riechender Gase.

Chlorsäure, ClO_3H , *Acidum chloricum*. Sie wird dargestellt durch Umsetzen einer wässrigen Baryumchloratlösung mit Schwefelsäure.



Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine Reihe von Salzen, welche Chlorate heißen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien in der Hitze. (In der Kälte entstehen die Hypochlorite; s. S. 59.) *keine Kälte!*



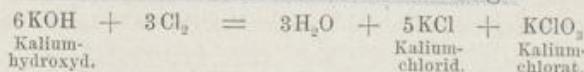
Chlorsäure dient zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt, ohne Salzlückstände zu hinterlassen.



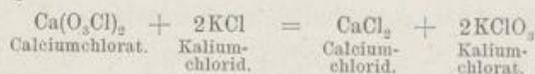
In konzentriertem Zustande mit entzündlichen bezw. leicht oxydierbaren Substanzen zusammengebracht, kann sie zu Entzündungen und Explosionen Veranlassung geben. (Vergl. S. 62 unter Kaliumchlorat.)

Kaliumchlorat, KClO_3 , *Kalium chloricum*, chlorsaures Kalium,

ist das praktisch wichtigste Salz der Chlorsäure. Es wurde früher dargestellt durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge.



Das bei dieser Reaktion gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Kaliumchlorid bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat kristallisiert aus. — Gegenwärtig stellt die Technik dieses Präparat in der Weise dar, daß durch Einleiten von Chlorgas in heiße Kalkmilch zuerst Calciumchlorat (chlorsaures Calcium) gebildet und dieses mit Kaliumchlorid oder Kaliumkarbonat umgesetzt wird. Aus der Reaktionsflüssigkeit



wird das Kaliumchlorat durch Kristallisieren abgeschieden, während das leichtlösliche Calciumchlorid in Lösung bleibt.

Das Kaliumchlorat bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Kristallschuppen oder -tafeln, welche sich in 16 Tl. kaltem oder 2 Tl. siedendem Wasser, auch in 130 Tl. Weingeist auflösen. Die wäßrige Lösung ist neutral und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure reichliche Mengen Chlor, $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3\text{Cl}_2$, wobei sie sich grünlichgelb färbt. Beim Erhitzen für sich allein zerfällt es in Kaliumchlorid und in Sauerstoff, s. S. 47. — Wird ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stibium sulfuratum nigrum) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starken Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht (vergl. S. 61), so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure, im Ueberschuß einer wäßrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt, erzeugt einen weißen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch auch durch Silbernitrat¹⁾ (Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen wäßrigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und 0,5 g Zinkfeile sowie 0,5 g Eisenpulver, so soll sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, indem durch den aus Zink + Natronlauge entwickelten naszierenden Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird, s. S. 30).

Bei dem Umgehen mit Kaliumchlorat und chlorsauren Salzen überhaupt ist größte Vorsicht geboten! Diese geben an leicht oxydierbare (bezw. brennbare) Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter

¹⁾ Man beachte, daß Silberchlorat AgClO_3 in Wasser leicht löslich ist, während Silberchlorid AgCl den bekannten käsigen Niederschlag bildet.

furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodieren können, sind namentlich: Schwefel und Schwefelverbindungen, Phosphor, Kohle und die meisten organischen Verbindungen, z. B. Zellulose, Zucker, Stärke. Mischungen mit chlorsaurem Kalium sind stets ohne Druckanwendung mit einer Federfahne oder mit den Händen auf Papier zu bewerkstelligen. Das chlorsaure Kalium ist in allen Fällen vorher in kleinen Portionen in einem absolut sauberen Mörser für sich allein zu pulvern; etwaige Kohle-, Holz- und Papierstückchen sind vorher sorgfältig auszulesen. Vergl. auch unter Schwefel!

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird das Kaliumchlorat in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlor benützt. Die größten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet. Seine Verwertung für diese Industrien beruht auf seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben und daher die Verbrennung brennbarer Körper lebhaft zu unterhalten. In größeren Dosen innerlich gegeben, wirkt es unter Bildung von Methämoglobin als Blutgift, daher Vorsicht bei der Abgabe und beim Gebrauche!

Ueberschlorsäure, ClO_3H , Perchlorsäure bietet nur theoretisches Interesse; sie wird durch Zersetzung des Baryumperchlorates mit Schwefelsäure gewonnen. *7 H₂O₂ 2 HCl Kpänung!! Umgefäht v. HClO₂ resp. v. HClO₃.*

Das Kaliumsalz (Kaliumperchlorat KClO_4) entsteht beim Erhitzen von Kaliumchlorat, s. Sauerstoff S. 47.

Die Säuren des Broms.

Das Brom bildet nachstehende Säuren:

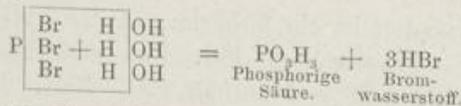
BrH Bromwasserstoffsäure.

BrO_3H Ueberbromsäure.

BrO_2H Bromsäure.

Die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sowie die der unterchlorigen und chlorigen Säure entsprechenden Verbindungen sind nicht bekannt.

Bromwasserstoff, BrH . Er kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Magnesiumbromid MgBr_2 und Natriumbromid NaBr im Meerwasser vor. Die direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff erfolgt erst bei Rotglühhitze (vergl. Chlorwasserstoff S. 56). Dargestellt wird der Bromwasserstoff nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Einwirkung von Wasser auf Dreifach-Bromphosphor PBr_3 . In der Praxis wendet man nicht fertig gebildeten PBr_3 an, sondern läßt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Acidum hydrobromicum, Bromwasserstoffsäure des Deut-

*Wässrige HBr
wird durch Erwärmen
in schwefelwasserstoff
überführt!*
schen Arzneibuches, ist eine Auflösung von Bromwasserstoff in Wasser mit einem Gehalt von 25 % HBr.

Darstellung. Man leitet in Bromwasser Schwefelwasserstoff ein. Nach der Gleichung



erfolgt Bildung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Sobald Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, löst man in derselben Brom (nicht Bromwasser) auf und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff fort. Nach erfolgter Entfärbung setzt man wieder Brom zu und leitet neuerdings Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein u. s. w. Schließlich filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destilliert die Säure aus einer Retorte. Bei 127° C. geht eine Säure von 47,5% Bromwasserstoff über, welche man durch Verdünnen mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,208 einstellt.

*Ammonium
salz*
Klare, farblose Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier rötet und in der Wärme völlig flüchtig ist. Das spez. Gewicht ist bei 15° C. = 1,208, entsprechend einem Gehalte von 25 % Bromwasserstoff HBr. Versetzt man sie mit etwas Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt, welches beim Schütteln mit Chloroform von diesem mit brauner Farbe gelöst wird. Mit Silbernitrat gibt sie einen gelblichweißen, in Ammoniakflüssigkeit schwer löslichen Niederschlag von Silberbromid AgBr. Beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd wird freies Brom in Freiheit gesetzt. — Werden wässrige Lösungen des Bromwasserstoffs der Destillation unterworfen, so entweicht, je nachdem eine solche Säure konzentrierter oder verdünnter ist (als 47,5 % HBr), zunächst Bromwasserstoff oder Wasserdampf, und bei 127° C. destilliert alsdann konstant eine Säure mit 47,5 % Bromwasserstoff HBr über (vergl. S. 58).

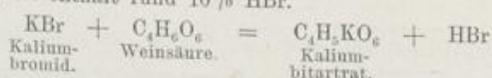
Durch den Einfluß von Luft und Licht wird die Bromwasserstoffsäure unter Gelbfärbung zersetzt. Daher ist die Aufbewahrung vor Licht geschützt vorgeschrieben.

Prüfung. Mit 5 Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniakflüssigkeit bis zur mäßig sauren Reaktion abgestumpft, werde sie weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Blei) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Mit der gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses nicht gelb (freies Brom), und wenn man nach Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid nochmals durchschüttelt, auch nicht violett (Jod als Jodwasserstoff). — Wird 1 ccm Bromwasserstoffsäure mit 1 ccm Salpetersäure zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, so soll die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. (Eine weiße kristallinische Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat würde Phosphorsäure anzeigen.) — Das Kochen mit Salpetersäure erfolgt, um etwa gegenwärtige phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren. — Eine Mischung von 1 ccm Bromwasserstoffsäure und 9 ccm Wasser soll durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen). — Ueber den Nachweis von Chlorwasserstoffsäure und die Bestimmung des Säuregehaltes s. Maßanalyse.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wässrige Lösung hat das spez. Gewicht 1,78 und enthält 82 % BrH. In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er weniger beständig als

letztere Verbindung und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft, unter Abscheidung von freiem Brom.

Acidum hydrobromicum Fothergill ist eine etwa 10% HBr enthaltende wässrige Lösung von Bromwasserstoff. Man erhält sie *ex tempore* durch Vermischen einer Lösung von 10 g Kaliumbromid in 30 g Wasser mit einer solchen von 12 g Weinsäure in 30 g Wasser. Die von dem ausgeschiedenen Weinstein (Kaliumbitartrat) klar abfiltrirte Flüssigkeit enthält rund 10% HBr.

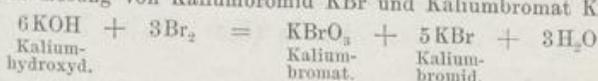


Diese Säure ist nicht ganz rein, da sie außer Bromwasserstoff noch kleine Mengen weinsaure Salze gelöst enthält.

Bromwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Bromide genannt. Das für Pharmazeuten wichtigste ist das Kaliumbromid, KBr, oder Kalium bromatum.

Kaliumbromid, KBr, *Kalium bromatum*, Bromkalium.

Darstellung. In 7 Tl. erwärmter Kalilauge von 1,333 spez. Gewicht werden 3 Tl. Brom oder so viel eingetragen, daß die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält eine Lösung von Kaliumbromid KBr und Kaliumbromat KBrO_3 .



Um das gebildete Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, dampft man zur Trockene, mischt $\frac{1}{2}$ Tl. Kohlepulver (*Carbo pulv.*) sorgfältig hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und läßt die Lösung kristallisieren.



Handwritten note: Bildung von Kaliumbromid in. Durchsetzen mit $\text{FeBr}_2 + \text{KCl}_3 + \text{FeCl}_3 + 2\text{HBr}$. K_2O_3 .
Handwritten note: Bildung von Kaliumbromid Fe_2Br_3
 $\text{Fe}_2\text{Br}_3 + \text{KCl}_3 + 3\text{KBr} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl}_2$

Das Kaliumbromid bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle, welche in 2 Tl. Wasser oder in 200 Tl. Weingeist löslich sind. Wird die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch ausgeschiedenes Brom rotgelb. — Auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure entsteht in der wässrigen Lösung nach einiger Zeit ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Eine kleine Menge des Kaliumbromids auf einem dünnen Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung der Flamme würde Bromnatrium anzeigen). — Eine kleine zerriebene Probe, auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, färbe sich nicht sogleich gelb (Kaliumbromat KBrO_3). — Werden einige Bruchstücke auf ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier gebracht, so soll dieses sich an den Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Die wässrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle z. B. Blei, Kupfer) noch durch Baryumnitratlösung (weißer Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung entsteht, wenn bromsaures Kalium zugegen ist, $\text{BrO}_3\text{H} + 5\text{HBr} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}_2$, weiße Trübung oder weißer Niederschlag = Baryumsulfat) verändert werden. — 5 ccm derselben wässrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und

alsbald mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (würde Kaliumjodid anzeigen, aus welchem Eisenchlorid Jod in Freiheit setzt). — 20 ccm der nämlichen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Ueber die volumetrische Prüfung s. Maßanalyse.

Bromsäure, BrO_3H , *Acidum bromicum*, ist nur in wäfriger Lösung bekannt und wird durch Zersetzen von Baryumbromat mit Schwefelsäure erhalten.



Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heiße Lösungen der ätzenden Alkalien; vergl. S. 65. Die Salze werden Bromate genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



Mischungen von Salzen der Bromsäure mit denen der Bromwasserstoffsäure wirken nicht aufeinander ein, die Lösungen bleiben ungefärbt; setzt man aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure beide Säuren in Freiheit, so bilden sie sofort freies Brom. Auf diesem Umstand beruht die Prüfung der Bromide (KBr , NaBr , NH_4Br) auf einen Gehalt an bromsauren Salzen.

Ueberbromsäure, BrO_4H , hat für Pharmazeuten kein praktisches Interesse; es ist auch fraglich, ob sie wirklich existiert.

Die Säuren des Jods.

Vom Jod kennen wir nur zwei gut charakterisierte Säuren: die Jodwasserstoffsäure und die Jodsäure.

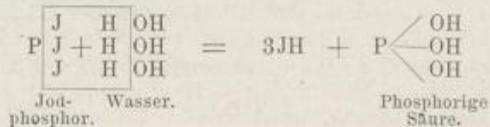
JH Jodwasserstoffsäure.

JO_3H Jodsäure.

Die Zwischenglieder, sowie die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sind zum Teil nur wenig, zum Teil gar nicht bekannt.

Jodwasserstoffsäure, JH , *Acidum hydrojodicum*. Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor, und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, daß die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt; Chlor 35,45 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,96 schon schwieriger und Jod 126,85 nur unter sehr erschweren Verhältnissen.

Praktisch dargestellt wird die Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor.



Man erwärmt ein Gemenge von 1 Tl. amorphem Phosphor, 20 Tl. Jod und 15 Tl. Wasser. Dabei bilden Phosphor und Jod erst Jodphosphor, welcher dann durch das Wasser im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird; der Jodwasserstoff entweicht gasförmig und kann in Wasser aufgefangen werden.

Eine wäßrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendiert enthält, vergl. S. 64.



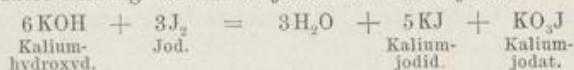
Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung muß destillirt werden.

Die wäßrige Lösung der Jodwasserstoffsäure ist ursprünglich farblos. Dem Lichte und der Luft ausgesetzt, zersetzt sie sich jedoch bald unter Abscheidung von Jod, wobei die Lösung gelbe bis braune Färbung annimmt.

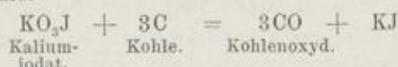
Als einbasische Säure bildet sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt. Das für uns wichtigste ist das Kaliumjodid, KJ = Kalium jodatum.

Kaliumjodid, KJ, *Kalium jodatum*, Jodkalium.

Darstellung. In heiße Kalilauge von 1,333 spez. Gewicht wird so viel Jod eingetragen, daß die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft die Mischung unter Umrühren zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und läßt kristallisieren. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen: Das Jod löst sich in heißer Kalilauge auf unter Bildung von Kaliumjodid und Kaliumjodat.



Durch das Glühen mit Kohle wird das Kaliumjodat zu Kaliumjodid reduziert; der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen das Kaliumjodid.



Das Kaliumjodid bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle von salzig bitterem Geschmack. Es löst sich in 0,75 Tl. Wasser oder in 12 Tl. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wäßrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett. $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$. Ein Zusatz von Weinsäure im Ueberschuß bringt in der wäßrigen Lösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

Prüfung. Eine kleine Probe, auf dünnem Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung zeigt Natriumverbindungen an). — Einige Bruchstücke, auf feuchtes rotes Lackmuspapier gebracht, sollen die Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Eine 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert, noch, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau gefärbt (würde Kaliumcyanid durch Bildung von Berlinerblau anzeigen; das Cyan könnte aus dem Jod herkommen, s. unter Jod). — Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser

frisch bereitete Lösung (1 = 20) soll bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben (Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Kaliumjodat schließen lassen, $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$). Das Wasser muß ausgekocht sein, um die Kohlensäure zu beseitigen; die Beobachtung hat sofort zu erfolgen. — 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) sollen nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und mit einer Mischung aus 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver, so soll sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, da der durch Erwärmen von Zink und Eisen mit Natronlauge auftretende naszierende Wasserstoff die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reduzieren würde). — Werden 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt, so soll das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten so weit getrübt werden, daß es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, daß Silberjodid in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Silberchlorid sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Silbersulfid Ag_2S anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zugesetzt, um ihm ein reines weißes Aussehen zu erhalten.

Analog dem Kaliumjodid wird das Natriumjodid, $\text{NaJ} = \text{Natrium jodatum}$, Jodnatrium, durch Auflösen von Jod in heißer Natronlauge u. s. w. dargestellt. Die Prüfung dieses Präparates erfolgt analog derjenigen des Kaliumjodids. Das Ammoniumjodid, $\text{NH}_4\text{J} = \text{Ammonium jodatum}$, Jodammonium, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen.

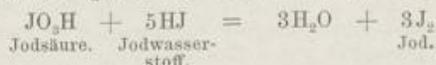
Reaktionen auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze: Chlor, Brom, auch Eisenchlorid, machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat gibt einen gelben Niederschlag von Silberjodid, AgJ , welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben goldgelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ_2 , welches in viel heißem Wasser löslich ist und aus der erkalteten Lösung prachtvoll kristallisiert.

Jodsäure, JO_3H , *Acidum jodicum*, wird durch Oxydation von Jod mittels rauchender Salpetersäure erhalten und bildet farblose Tafeln. Die Salze werden Jodate genannt, die Alkalisalze bilden sich beim Auflösen von Jod in heißen ätzenden Alkalien (siehe Kaliumjodid S. 67).



Wichtig für uns ist das Kaliumjodat, *Kalium jodicum*, KJO_3 , als Verunreinigung des Kaliumjodids. Durch Glühen mit Kohle gehen die Jodate in die Jodide über; siehe bei Kaliumjodid S. 67.

Die freie Jodsäure gibt mit freier Jodwasserstoffsäure freies Jod,



und zwar ist diese Reaktion die Erklärung dafür, daß eine, Kaliumjodat enthaltende farblose Kaliumjodidlösung beim Ansäuern mit verdünnter

Schwefelsäure sich braun färbt, weil die Schwefelsäure eben die Jodsäure sowie die Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzt, und beide dann in der durch die gegebene Formel erläuterten Weise aufeinander einwirken.

Schwefel.

Sulfur. S = 32,06.

Der Schwefel kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundort ist in Europa Italien, namentlich Sizilien. — Viel häufiger aber wird er in Form von Verbindungen und zwar in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blenden. Die wichtigsten von ihnen sind: Bleiglanz PbS , Eisenkies FeS_2 und Zinkblende ZnS . Von den natürlich vorkommenden schwefelsauren Salzen sind hervorzuheben Gips $CaSO_4 + 2H_2O$, Schwerspat $BaSO_4$ und Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$. Außerdem ist der Schwefel ein Bestandteil vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweißsubstanzen (Eiweiß, Horn, Haare u. s. w.).

Der größte Teil des verbrauchten Schwefels stammt aus Italien, bezw. Sizilien. Bis vor kurzem wurde er dort wegen Mangel an anderem Brennmaterial in der Weise gewonnen, daß man den Rohschwefel zu großen, meilerartigen Haufen aufschichtete, diese mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so reguliert, daß nur ein Teil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge im geschmolzenen Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses verschwenderische Verfahren zum Teil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen in rationeller konstruierter Ringöfen.

Aus Italien gelangt der Schwefel meist in Form von würfelförmigen Blöcken nach Marseille und wird von dort entweder als Blockschwefel oder nach einer Umschmelzung als Stangenschwefel, oder, nachdem er zuvor einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

In neuerer Zeit werden auch in Deutschland erhebliche Mengen von Schwefel durch Destillation von Schwefelerzen, ferner aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem *Leblanc*'schen Prozeß und aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabriken durch Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Der Schwefel tritt in drei allotropischen Modifikationen, nämlich als oktaedrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1. Der oktaedrische, auch rhombische oder gewöhnliche oder α -Schwefel ist diejenige Modifikation, in welcher er in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich

*oktaedrisch
(rhombisch)*

erhalten beim Kristallisieren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige gelbe Oktaeder und charakterisiert sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist außerdem die beständigste der drei Modifikationen.

Versuch. Man löse gepulverten Stangenschwefel in Schwefelkohlenstoff und überlasse die filtrierte Lösung an einem feuersicheren (!) Orte der freiwilligen Verdunstung. (Man beachte die Feueregefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs.)

Der „gewöhnliche“ Schwefel schmilzt bei 114°C . zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei 250°C . läßt sie sich nicht mehr gießen. Ueber 300°C . hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei 444°C . siedet er und verwandelt sich in orangegelben Schwefeldampf.

Fig. 8.



2. Der prismatische oder monoklinische oder β -Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man in einem hessischen Tiegel eine Quantität Schwefel und läßt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stößt man diese durch und gießt den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkristallen. (Fig. 8.)

Diese Modifikation ist wenig beständig. Nach einigen Tagen schon zerfallen die prismatischen Kristalle in ein kristallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber kristallisiert oktaedrischer Schwefel aus. Es geht daher der prismatische Schwefel freiwillig wieder in oktaedrischen über. Der prismatische Schwefel schmilzt erst bei 120°C .

Fig. 9.



3. Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus etwa auf 230°C . erhitzt und dann rasch abgekühlt, also z. B. in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modifikation in gelben, durchscheinenden, zähen Massen, die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modifikation in kleine Kristalle von oktaedrischem Schwefel.

Versuch. Man destilliert Schwefel aus einer Retorte A und läßt den abtropfenden geschmolzenen Schwefel in ein mit Wasser gefülltes Becherglas B tropfen. (Fig. 9.) Man erhält so den amorphen oder plastischen Schwefel.

Sulfur in baculis, Stangenschwefel, wird durch Ausgießen des geschmolzenen Blockschwefels in eiserne Formen gewonnen und ist die im Kleinhandel bekannteste Form des Schwefels. Die Großtechnik verbraucht meist den Blockschwefel.

Sulfur sublimatum, Schwefelblumen, Flores Sulfuris, werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein zitronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen oktaedrischen Kristallen besteht. Da der sublimierte Schwefel stets auch amorphen (plastischen) Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen, bisweilen sogar nur zum sehr geringen Teile in Schwefelkohlenstoff auf. Von

weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, daß bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff (die Luft) nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daher einen kleinen Teil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydiert, aus welcher sich dann durch weitere Aufnahme von Sauerstoff Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium), z. B. für Feuerwerkszwecke, benützt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

Prüfung. Die rohen Schwefelblumen sollen beim Verbrennen höchstens 1% feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. (Erdige Verunreinigungen.)

Sulfur depuratum, gereinigter Schwefel, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens, welches in Ammoniak löslich ist, bezweckt, dargestellt. *Sulfur depuratum (NH₄)₂S₂*

Darstellung. 10 Tl. vorher gesiebter Schwefelblumen werden mit 7 Tl. Wasser und 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit angerührt und unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Man bringt die Mischung hierauf in einen Spitzbeutel, wäscht den Schwefel gut aus, trocknet ihn schließlich, in dünnen Schichten ausgebreitet, bei 40–50°C. möglichst rasch und schlägt ihn endlich nochmals durch ein Sieb.

Er bildet ein hellgelbes (Schwefelblumen sind zitronengelb), trockenes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In Schwefelkohlenstoff ist der gereinigte Schwefel ebensowenig vollständig löslich wie die als Ausgangsmaterial benützten Schwefelblumen. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz trocken und in gut verschlossenen Gläsern, nicht etwa in Kruken oder Beuteln aufzubewahren, da er in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit sich allmählich wieder oxydiert und dann wiederum kleine Mengen Schwefelsäure enthält (Zerfressen von Papierbeuteln!).

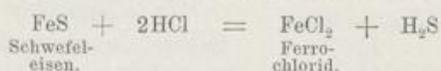
Prüfung. Beim Erhitzen soll er mit Hinterlassung von höchstens 1% Rückstand verbrennen; mit Natronlauge erwärmt soll er sich auflösen (feuerbeständiger oder unlöslicher Rückstand könnte aus Sand, Ton oder Gips etc. bestehen). — Mit Wasser befeuchtet, soll er blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure). — Wird 1 Tl. Schwefel mit 20 Tl. Ammoniakflüssigkeit digeriert, so darf das Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure sich nicht gelb färben, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsensulfid As_2S_3 ; beruht darauf, daß Arsensulfid in Ammoniak löslich ist und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird).

Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac Sulfuris. Die Darstellung dieses Präparates beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Alkalien Polysulfide (s. S. 76) zu bilden, welche durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Darstellung. 500 Tl. gebrannter Kalk werden mit 300 Tl. Wasser gelöscht; man fügt alsdann 1000 Tl. Schwefel sowie 12000 Tl. Wasser hinzu und kocht eine

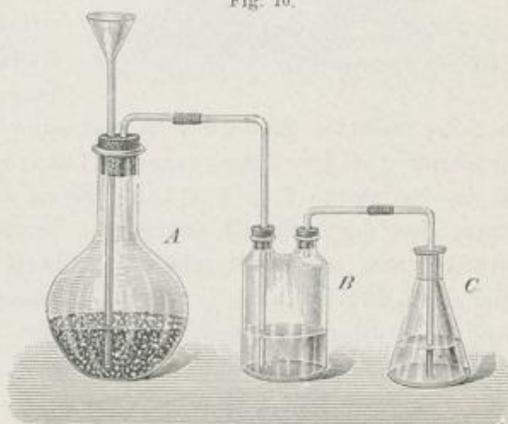
Schwefelwasserstoff, SH_2 , kommt in vulkanischen Gasen, ferner in einigen natürlichen Quellen, z. B. in den Aachener und Budapester Schwefelquellen, außerdem in den Darmgasen der Menschen vor. Er bildet sich bei der Fäulnis gewisser schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie Eiweiß, ist daher in faulenden Eiern enthalten, deren üblen Geruch er bedingt.

Praktisch gewinnt man den Schwefelwasserstoff in genügender Reinheit durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf gewisse Schwefelmetalle. In der Regel benützt man künstlich dargestelltes Schwefeleisen, FeS , und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, von denen die Salzsäure vorzuziehen ist, weil das entstehende Ferrochlorid nicht so leicht auskristallisiert wie das im anderen Falle sich bildende Ferrosulfat.



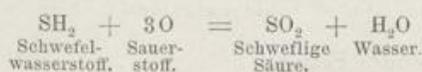
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 10 abgebildet. Der Kolben A wird mit Schwefeleisen in haselnußgroßen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr läßt man die Säure zufließen. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte lebhaft, das entwickelte Gas gelangt in die Waschflasche B und kann entweder als solches aufgefangen oder in die mit Wasser gefüllte Vorlage C geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sog. konstanten Apparates, welcher stets zur sofortigen Benützung fertig ist. Nachstehend ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet (Fig. 11).

Fig. 10.



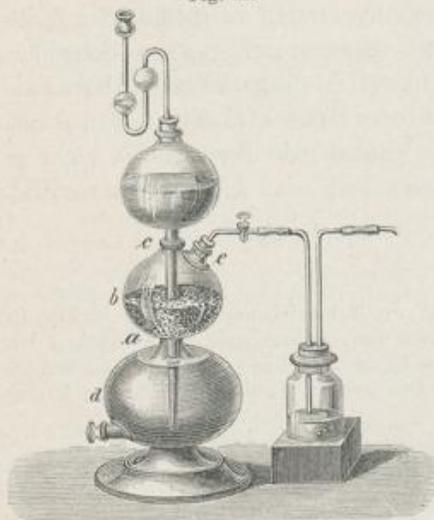
Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals miteinander verbunden; in den Tubus c der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschliffen. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus e mit Schwefeleisen. Gießt man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe bei geöffnetem Glashahn in die mittlere Kugel ein, und die Gasentwicklung beginnt. Will man dieselbe unterbrechen, so schließt man den Glashahn. Durch den Druck des entwickelten Gases wird nun die Säure aus der Kugel b entfernt und zum Teil in die Kugel a, zum Teil in die oberste Kugel gedrängt. Der Tubus d dient, um die Säure abzulassen, falls sie verbraucht sein sollte. Sobald der Glashahn geöffnet wird, liefert der Apparat wieder Schwefelwasserstoffgas.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.



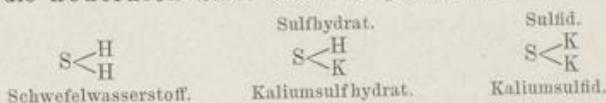
Bei 15° C. löst 1 Vol. Wasser etwa 3 Vol. Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und dadurch unwirksam: $H_2S + O = H_2O + S$. Ein-

Fig. 11.

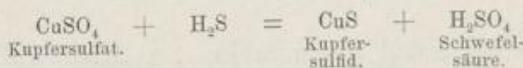


geatmet wirkt der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, jemand zum Scherz Schwefelwasserstoffgas riechen bezw. aufatmen zu lassen, da infolgedessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reduktionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure wird in Chromoxyd übergeführt. Bei den Reduktionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. — Ferner ist der Schwefelwasserstoff im wahrsten Sinne des Wortes eine Säure, so daß man ihn sehr zweckmäßig Schwefelwasserstoffsäure¹⁾ nennen könnte. Und zwar ist er eine starke zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die „Sulphydrate“, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultieren die neutralen Salze oder die „Sulfide“.



Daß der Schwefelwasserstoff in der Tat eine starke Säure ist, ergibt sich daraus, daß er im stande ist, die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen mit Metallen zu verdrängen²⁾. Wenn wir z. B. aus einer Lösung von Kupfersulfat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Kupfersulfid fällen,



¹⁾ Die ganze qualitative Analyse ist eigentlich erst dann zu verstehen, wenn man die durch Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschläge als Salze der Schwefelwasserstoffsäure auffaßt.

²⁾ Siehe die vorstehende Fußnote.

so bedeutet dieser Vorgang doch nichts anderes, als daß durch die Schwefelwasserstoffsäure die Schwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Kupfer verdrängt worden ist, und daß wir nunmehr schwefelwasserstoffsaures Kupfer vor uns haben.

Während nun die Sulfide der Leichtmetalle (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg) in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Diese Tatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwertet worden. Da nämlich die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich untereinander wiederum gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, so gelingt mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes die Trennung, bezw. Erkennung fast aller bekannten Elemente nebeneinander. — Da diese Verhältnisse in dem Abschnitt „Qualitative Analyse“ näher behandelt sind, so genügt es, hier in einer kurzen Uebersicht zu zeigen, wie durch Schwefelwasserstoff sämtliche Metalle in mehrere große Gruppen geschieden werden können, deren einzelne Glieder durch später zu erläuternde Reaktionen voneinander zu trennen sind.

		Es sind		
in Salzsäure unlöslich:		in Salzsäure löslich:	in Wasser löslich:	
HgS	nur in Königswasser löslich.	FeS	} in Essigsäure löslich.	MgS
CuS	in Cyankalium löslich.	MnS		CaS
PbS	in Salpetersäure löslich.	CoS		SrS
As ₂ S ₃	} in Schwefelammonium löslich.	NiS		BaS
Sb ₂ S ₃		ZnS	K ₂ S	
SnS ₂		in Essigsäure unlöslich.	Na ₂ S	
Bi ₂ S ₃	} in Salpetersäure löslich.			
CdS				
Ag ₂ S				

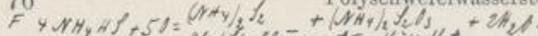
Von den für Pharmazeuten wichtigen Salzen des Schwefelwasserstoffs sollen nachstehende schon hier besprochen werden.

Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, *Calcium sulfhydricum*, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Kalkmilch einleitet.



Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandteil des Böttger'schen Depilatoriums (*Rhusma Turcorum*), welches ein Gemenge von Calciumsulfhydrat und Calciumhydrat ist. Es reagiert stark alkalisch und löst Hornsubstanz (Haare) auf.

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird. (Leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschuß ein, so entsteht das gleichfalls farblose Ammoniumsulfhydrat) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{SH}_2 = 2(\text{NH}_4 \cdot \text{SH})$. Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit,



welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählich gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens *loftl.*, *frei* manne *metallförlig* (Schwefelgold, Schwefelzinn).

Reaktion für Schwefelwasserstoff: Bleiacetatpapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

Polyschwefelwasserstoffe.

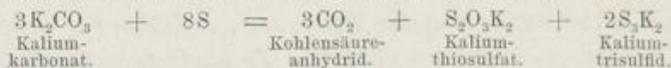
Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen, S_2H_2 , S_3H_2 , S_5H_2 , ableiten. Versucht man, aus diesen Salzen die Polyschwefelwasserstoffe durch Säuren in Freiheit zu setzen, so scheiden sich ölige Flüssigkeiten von außerordentlich widerlichem Geruch und giftigen Eigenschaften ab, welche sehr bald in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel zerfallen. Auf dem letzteren Umstande beruht die Darstellung des *Sulfur praecipitatum*, s. S. 71.

Ammoniumdisulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen berechneter Mengen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch bloße Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens Anwendung findet.

Kaliumtrisulfid, K_2S_3 , Dreifach-Schwefelkalium bildet den Hauptbestandteil der sog. Schwefelleber.

Kalium sulfuratum (pro balneo), Schwefelleber, Hepar Sulfuris.

1 Tl. Schwefelblumen werden mit 2 Tl. roher, trockener Pottasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählich unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse gerät unter Kohlensäureentwicklung in lebhaftes Schäumen und nimmt dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht, und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so gießt man die noch heiße Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke ohne Verzug in vorher angewärmte Gefäße. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



Kalium-

karbonat.

Kohlensäure-

anhydrid.

Kalium-

thiosulfat.

Kalium-

trisulfid.

Die Schwefelleber ist also im wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumkarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfließt; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Wird eine 5%ige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefel-

abscheidung (Sulfur praecipitatum) reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit, welche Kaliumacetat enthält, erzeugt nach dem Erkalten ein Ueberschuß von Weinsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Sie soll sich in der doppelten Menge Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes zu einer gelbgrünen, etwas trüben, alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen (ungelöst bleibt freier Schwefel).

Die Salze des Schwefelwasserstoffs unterscheiden sich von denen der Polyschwefelwasserstoffe dadurch, daß erstere beim Behandeln mit Säuren nur Schwefelwasserstoff, letztere aber außer Schwefelwasserstoff



noch freien Schwefel geben.

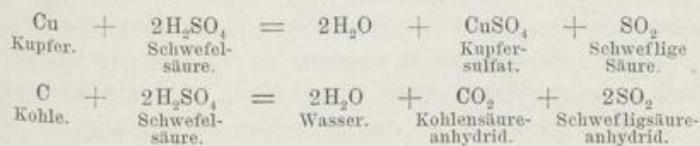


Säuren des Schwefels.

Der Schwefel bildet eine beträchtliche Anzahl wohlcharakterisierter Säuren, von denen die nachstehenden als für uns wichtig besprochen werden sollen.

Säuren.		Anhydride.	
SO_3H_2	Schweflige Säure.	SO_2	Schwefligsäureanhydrid.
SO_2H_2	Schwefelsäure.	SO_3	Schwefelsäureanhydrid.
$S_2O_7H_2$	Pyroschwefelsäure.	—	—
$S_2O_3H_2$	Thioschwefelsäure.	—	—

Schwefeldioxyd, SO_2 , Schwefligsäureanhydrid, wird in der Großtechnik durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, z. B. Eisenkies oder Zinkblende, an der Luft erhalten: $S + O_2 = SO_2$. Kleine Mengen stellt man zweckmäßig dar durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber oder Kohle in dem für die Darstellung des Chlorgases (s. S. 38) skizzierten Apparat:



Es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechendem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde, unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO_2 .) Bei $-10^\circ C$. unter normalem Druck (760 mm), oder bei 3 Atmosphären Druck und normaler Temperatur ($15^\circ C$.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmäßig dargestellt wird. Diese verdampft schon bei $-8^\circ C$. und entzieht dabei ihrer Umgebung eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem Grunde wird die flüssige schweflige Säure für sich,

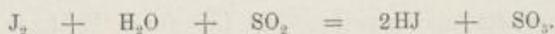
oder mit flüssiger Kohlensäure gemischt, zur Fabrikation von Kunsteis, bezw. zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegenteil, brennende Körper verlöschen in diesem Gase. Man versucht aus diesem Grunde bisweilen Kaminbrände dadurch zu ersticken, daß man in den unteren Teilen des in Brand geratenen Kamines (im Keller) kleine Mengen Schwefel entzündet. Auch die Atmung vermag es nicht zu unterhalten, wirkt daher auf kleine Tiere als Gift; ebenso tötet die wäßrige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen und auch höhere Tiere (Schwefeln von Weinfässern, Töten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer). Auf die meisten organischen und namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein, indem es dieselben reduziert. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benützung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Zellulose, in der Strohhutfabrikation, zum Bleichen der Badeschwämme u. s. w.

In chemischer Hinsicht ist das Schwefligsäureanhydrid ein energisches Reduktionsmittel, indem es die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Schwefelsäure überzugehen.



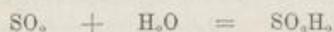
Es reduziert z. B. Chromsäureverbindungen zu Chromoxydverbindungen, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz und entfärbt Jodlösung unter Bildung von Jodwasserstoff.



Bei diesen Reaktionen wird die schweflige Säure selbst zu Schwefelsäure oxydiert, welche letztere alsdann leicht nachzuweisen ist.

Andererseits aber kann die schweflige Säure durch noch kräftigere Reduktionsmittel selbst reduziert werden; so wird sie durch naszierenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt. Da der letztere manche Reaktion stört, so empfiehlt es sich bisweilen (cf. Prüfung der Salzsäure), etwa gegenwärtige schweflige Säure vorher, z. B. durch Jod, zu Schwefelsäure zu oxydieren.

Schweflige Säure, SO_3H_2 , *Acidum sulfurosum*. Dieses dem Schwefeldioxyd entsprechende Hydrat ist im freien Zustande nicht bekannt. Man nimmt an, daß eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd das Hydrat enthält, beim



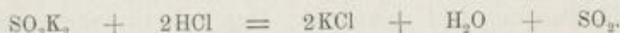
Erwärmen der Lösung aber wird sofort wieder das Anhydrid SO_2 frei. — Dagegen sind zahlreiche Salze bekannt, welche sich von dieser Säure ableiten.

Das Ergänzungsbuch führt als Acidum sulfurosum eine, 10% SO₂ enthaltende, wäßrige Lösung des Schwefligsäureanhydrids auf. Spez. Gewicht bei 15° C. = 1,052.

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure; ihre beiden H-Atome sind durch Metall vertretbar. Die sich von ihr ableitenden Salze heißen Sulfite, und zwar können saure und neutrale Sulfite gebildet werden. Die Alkalisulfite werden erhalten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßrigen Lösungen der ätzenden Alkalien, z. B.



Versucht man aber, aus den Salzen durch Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



Man kann daher an Stelle des Schwefligsäureanhydrids in den meisten Fällen schweflige Salze in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure benutzen.

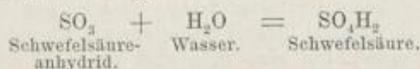
Reaktionen. Kaliumpermanganat wird entfärbt. — Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reduziert. — Jodlösung wird entfärbt. In den Reaktionsflüssigkeiten kann nach diesen Vorgängen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Schwefeltrioxyd, SO₃, Schwefelsäureanhydrid, wird im großen dargestellt durch direkte Vereinigung von SO₂ und O, indem man Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm leitet.



Dieses Verfahren, als Kontaktverfahren bekannt, ist zur Zeit so ausgebildet, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, Schwefeltrioxyd direkt aus Röstgasen, welche schweflige Säure enthalten, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke leitet man die Schwefeldioxyd und Luft enthaltenden Röstgase bei etwa 400° C. über Platinschwamm, wodurch die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd ohne weiteres vor sich geht.

Kleine Mengen Schwefeltrioxyd gewinnt man zweckmäßig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefeltrioxyd entweicht gasförmig und wird in einer gut gekühlten, trockenen Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige, weiße, sehr hygroskopische Prismen, welche im trockenen Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind, und zwar aus dem Grunde, weil das Schwefeltrioxyd ja überhaupt keine Säure ist. In Wasser lösen sie sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefelsäure auf, die wäßrige Lösung rötet daher den blauen Lackmusfarbstoff.

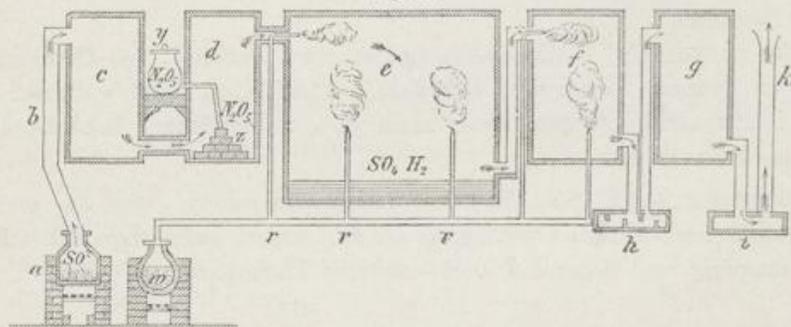


Für Pharmazeuten bietet das reine Schwefeltrioxyd, welches jetzt leicht zu haben ist, ein bequemes Mittel, um zu leicht gewordene Schwefelsäure mühelos auf das richtige spez. Gewicht zu bringen. Man verwechsle das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) nicht mit wasserfreier Schwefelsäure!

Schwefelsäure, SO_3H_2 , kommt im freien Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in großer Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre* enthalten. Letzterer, ein Fluß in Südamerika, soll täglich 37600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen.

Ihre Darstellung geschah früher ausschließlich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird sie nach dem sog. Bleikammerprozeß durch Oxydation von Schwefligsäureanhydrid gewonnen: Durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von schwefelhaltigen Mineralien, z. B. Eisenkies

Fig. 12.



(Pyrit), Zinkblende, wird Schwefligsäureanhydrid erhalten, und dieses in den Bleikammern, d. h. mit Bleiplatten ausgekleideten Räumen von der Größe eines mäßigen Hauses, durch Vermittlung von Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, und zwar wirkt die Salpetersäure lediglich als Ueberträger des Luftsauerstoffs. Der in den Bleikammern vorgehende chemische Prozeß ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt, er kann aber schematisch wie nachstehend erläutert werden. Dabei darf nicht außer acht gelassen werden, daß die folgende Erklärung eine rein schematische ist, daß namentlich neuere Fabriken viel kompliziertere Einrichtungen besitzen, die allerdings sämtlich auf das gleiche Prinzip basieren sind.

In dem Ofen a werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das gebildete Schwefligsäureanhydrid gelangt durch den Abzugskanal b in die erste Bleikammer c, in welcher es sich etwas abkühlt, mit atmosphärischer Luft mischt und dann nach der zweiten Bleikammer d überströmt. An dem Boden derselben befinden sich mehrere terrassenförmige Gestelle aus Steingut z, auf welche man aus dem Gefaße y in dünnem Strahle Salpetersäure auffließen läßt. Die letztere verteilt sich auf den Terrassen auf eine möglichst große Oberfläche und bietet dem

einströmenden Schwefligsäureanhydrid eine möglichst große Berührungsfläche dar. Schon hier wird ein Teil des Schwefligsäureanhydrids auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, der übrige Teil strömt, mit den niederen Oxyden des Stickstoffs gemengt, in die große Bleikammer e. In diese wird durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasserdampf, der in dem Kessel w entwickelt wird, eingeblasen. Hier wird der Oxydationsprozeß des Schwefligsäureanhydrides der Hauptsache nach zu Ende geführt. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid wird von dem daselbst befindlichen Wasser und Wasserdampf begierig aufgenommen; auf dem Boden der Kammer sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure, die sog. „Kammersäure“, an. In den nun noch folgenden Kammern f und g und den Räumen h und i werden die etwa noch entweichenden Säuredämpfe kondensiert. Der nicht verbrauchte Stickstoff der Luft wird, nachdem er zur Entfernung ihm noch beigemischter saurer Oxyde des Stickstoffs eine feuchte Koksschicht passiert hat, durch den Schornstein k ins Freie abgeleitet.

Ganz wesentliche Verbesserungen hat der Bleikammerprozeß erfahren durch die Einfügung des Gloverturmes und des Gay-Lussacturmes in das System. Beides sind Bleitürme, welche mit säurefesten Steinen (oder Koks) ausgesetzt sind. Die Einrichtung einer solchen modernen Schwefelsäurefabrik gibt — von allem überflüssigen Beiwerk entkleidet — die nachfolgende Skizze (Fig. 13) wieder:

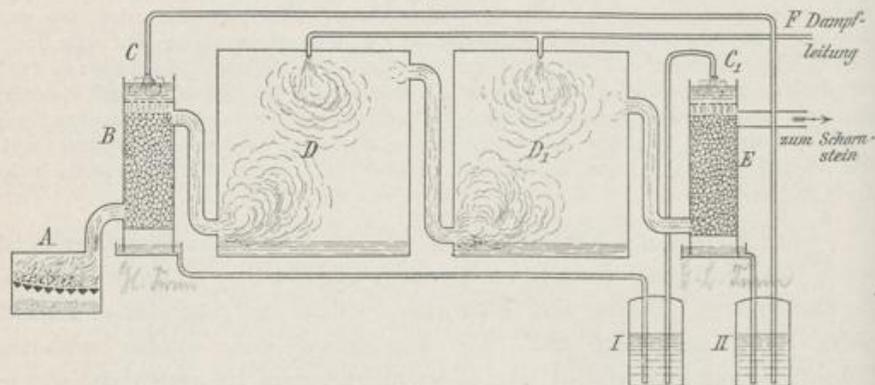
In den Oefen A werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das Gemenge von Schwefligsäureanhydrid + Luft gelangt durch den Abzugskanal in den aus Blei hergestellten und mit säurefesten Steinen ausgesetzten Gloverturm B. Dieser wird von C aus mit sog. „Nitrose“, d. h. einer Schwefelsäure (von 60° Bé.) berieselt, welche mit höheren Oxyden des Stickstoffs (Untersalpetersäure, salpetrige Säure) gesättigt ist. Der herabrieselnden kalten Nitrose wird das heiße Gemisch von Schwefligsäureanhydrid und Luft entgegengeführt.

Es tritt nun folgendes ein: Das heiße Gasgemisch (SO_2 + Luft) wird von der kalten Nitrose abgekühlt, diese aber selbst erwärmt. Infolge dieser Erwärmung gibt die „Nitrose“ ihren Gehalt an Stickstoffoxyden ab. In die anstoßende Bleikammer D tritt also jetzt ein das Gasgemisch, welches nunmehr besteht aus Schwefligsäureanhydrid, Luft und Stickstoffoxyden. Dieses Gemisch durchstreicht nun die zu einem System verbundenen Bleikammern (die Zeichnung enthält nur 2 Kammern D und D₁, in der Praxis sind 4–8 Kammern vorhanden), in welche durch eine besondere Dampfleitung F Wasserdampf eingeblasen wird. Durch die Einwirkung der Stickstoffoxyde vollzieht sich nun in den Bleikammern die Umwandlung des Schwefligsäureanhydrids zu Schwefelsäureanhydrid; dieses wird von dem vorhandenen Wasser (Dampf) zu Schwefelsäure gelöst, welche sich am Grunde der Kammern als „Kammersäure“ ansammelt. Aus der letzten Kammer gelangen die Gase in den Gay-Lussacturm E. Im Gloverturm sowie in den ersten Kammern werden durch den Schwefelsäureprozeß die eingeführten höheren Stickstoffoxyde zu niederen Stickstoffoxyden (NO) reduziert. In den letzten Kammern tritt durch die Einwirkung des zugeführten Wasserdampfes und der Luft wieder eine Regenerierung zu höheren Stickstoffoxyden ein, welche nunmehr in den Schornstein entweichen würden. Diese höheren Stickstoffverbindungen zurückzuhalten und für den Prozeß wieder nutzbar zu machen, ist die wichtige Funktion des Gay-Lussacturmes. Derselbe ist ganz ähnlich wie der Gloverturm konstruiert, d. h. er ist ein mit säurefesten Materialien (Steinen, Koks) ausgesetzter Bleiturm. Von C₁ her wird der Gay-Lussacturm mit kalter Schwefelsäure (60° Bé.) berieselt, welche zunächst salpetersäurefrei ist. Diese Schwefelsäure nun beladet sich beim Zusammentreffen mit den aus der letzten Bleikammer austretenden Gasen mit den in diesen enthaltenen Stickstoffoxyden (N_2O_3 , N_2O_4) und wird, indem sie sich mit letzteren sättigt, allmählich zu „Nitrose“, welche in dem Gefäß II sich sammelt.

Und nun findet folgender Kreislauf statt: Die aus dem Gay-Lussacturm abfließende, in dem Druckgefäß II sich ansammelnde Nitrose wird durch eine Druck-

leitung („Montejus“) über C nach dem Gloverturn B gedrückt. Im Gloverturn gibt sie ihre Stickstoffoxyde ab und fließt als salpetersäurefreie Schwefelsäure nach dem Gefäß I. Aus diesem wird sie durch C₁ nach dem Gay-Lussacturm E befördert und fließt aus diesem als „Nitrose“ wieder in das Gefäß II. Die Stickstoffoxyde bleiben

Fig. 13.



also im Betriebe, statt in den Schornstein zu entweichen. In dieser Weise also wird der Betrieb kontinuierlich.

Theoretisch könnte man mit der nämlichen Menge Salpetersäure fortdauernd Schwefelsäure fabrizieren, indessen sind kleine Verluste von Stickstoffoxyden unvermeidlich, deshalb läßt man stets eine geringe Menge konzentrierter Salpetersäure zugleich mit der „Nitrose“ in den Gloverturn eintreten.

Erklärung der Schwefelsäurebildung.

1. Nach den älteren Ansichten erfolgt der Vorgang der Bildung der Schwefelsäure einfach in der Weise, daß das in die Bleikammern eintretende Schwefligsäureanhydrid SO_2 auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureanhydrid SO_3 oxydiert wird, welches sich mit dem vorhandenen Wasserdampf zu Schwefelsäure SO_4H_2 verbindet



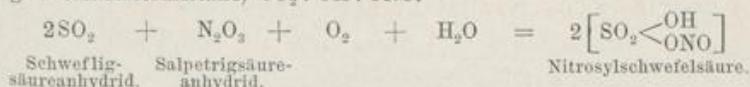
Die Salpetersäure N_2O_5 selbst wird dabei zu niederen Oxyden des Stickstoffs reduziert: Stickstoffdioxyd N_2O_4 , Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 , und Stickoxyd N_2O . Diese nehmen den in die Kammern eingeblasenen Luftsauerstoff begierig auf und oxydieren sich wieder zu Salpetersäure N_2O_5 , welche nun wieder oxydierend wirken kann. Hierdurch wird der Betrieb kontinuierlich, und theoretisch könnte die nämliche Menge Salpetersäure unbegrenzte Mengen Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überführen. In der Praxis ist eine Ergänzung der Salpetersäure notwendig, weil kleine Mengen von wirksamen Stickstoffoxyden durch den Kamin k entweichen und schließlich deshalb, weil kleine Mengen von Salpetersäure auch bis zu Stickoxydul N_2O reduziert werden, welches sich mit Sauerstoff nicht mehr höher oxydiert.

2. Nach der neueren Ansicht von Lunge sind die Vorgänge in den Bleikammern bei weitem komplizierter: Nach Lunge ist das Hauptagens in den Bleikammern das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 . Dieses entsteht aus der Salpetersäure nach folgender Gleichung:

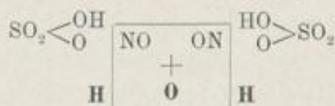


Wirkt Salpetrigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasser-

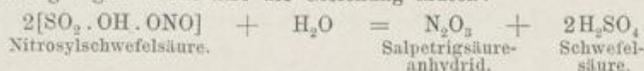
dampf auf Schwefligsäuregas ein, so entsteht zunächst Nitrosylschwefelsäure (die sog. Bleikammerkristalle) $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$.



Die gebildete Nitrosylschwefelsäure aber zerfällt durch weitere Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure H_2SO_4 und Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 .



Zusammenggezogen würde also die Gleichung lauten:



Die Regeneration des Salpetrigsäureanhydrides zu Salpetersäure erfolgt bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasser nach der Gleichung:



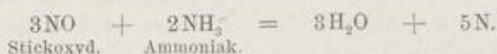
Die aus den Bleikammern abgelassene Rohsäure, die sog. „Kammersäure“, hat etwa das spez. Gewicht 1,50 und enthält ca. 60% H_2SO_4 . Für viele Industriezweige ist sie direkt verwendbar, so für Soda-, Pottasche- und Düngerfabriken. Ein großer Teil aber muß einer Konzentration unterworfen werden.

Zur Konzentration wird die Kammersäure bei etwa 200° C. zunächst in Bleipfannen — großen viereckigen, flachen Kästen aus Blei — eingedampft, bis sie das spez. Gewicht 1,72 erreicht hat. Sie enthält dann etwa 80% H_2SO_4 und wird „Pfannensäure“ genannt. Eine höhere Konzentration läßt sich in Bleipfannen nicht erreichen, da diese von konzentrierter Schwefelsäure stark angegriffen werden. Die Pfannensäure wird hierauf in Destillierblasen von Platin auf etwa 325° C. erhitzt, wobei sie die Hauptmenge des ihr noch anhaftenden Wassers abgibt. Aus dem Platinkessel wird die Säure durch abgekühlte eiserne Röhren direkt in Ballons abgefüllt und mit einem Gehalt von 91—92% H_2SO_4 bei einem spez. Gewicht von 1,83 als „englische Schwefelsäure“ in den Handel gebracht. Fabriken, welche nicht im Besitze eines Platinkessels sind, nehmen die Konzentration in Glasballons vor.

Das Kontaktverfahren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Bleikammerprozeß in absehbarer Zeit durch das Kontaktverfahren verdrängt werden wird. Wie auf S. 79 angegeben ist, erhält man glatt Schwefelsäureanhydrid SO_3 , wenn man die SO_2 enthaltenden Röstgase mit einem Ueberschuss von Luft über erhitzten platinieren Asbest leitet. Das entstandene Schwefelsäureanhydrid SO_3 wird von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen absorbiert und dieses so gewonnene Produkt läßt sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser auf jede Konzentration verdünnen.

Acidum sulfuricum (purum), reine Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure enthält als hauptsächlichste Verunreinigungen Bleisulfat, Arsenverbindungen und Oxyde des Stickstoffs. Um aus der rohen

eine reine Säure zu gewinnen, versetzt man sie zunächst, um etwa vorhandene arsenige Säure in nicht flüchtige Arsensäure umzuwandeln, mit ungefähr 1% Salpetersäure und unterwirft sie der Destillation. Diese wird im Fabrikbetriebe aus Platingefäßen vorgenommen, gläserne Gefäße sind nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln anwendbar, weil in ihnen die Schwefelsäure beim Erhitzen stark stößt. Bei der Destillation geht zuerst das Wasser der englischen Schwefelsäure über. Sobald dasselbe zum größten Teile entfernt ist, fügt man der Schwefelsäure etwas Ammoniumsulfat zu; es destilliert nun bei weiterem Erwärmen bei 325° C. reine Schwefelsäure über, da Bleisulfat und Arsensäure nicht flüchtig sind, die Oxyde des Stickstoffs aber durch das Ammoniumsulfat in freien Stickstoff übergeführt werden, welcher als solcher entweicht.



Das Auffangen der übergehenden Schwefelsäure erfolgt in einer nicht gekühlten Vorlage. Es genügt zum Verdichten der gasförmigen Schwefelsäure die Abkühlung durch die umgebende Luft, ferner würden besonders abgekühlte Vorlagen, falls sie aus Glas wären, infolge der bedeutenden Temperaturdifferenz springen.

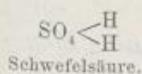
F. v. V.: Die reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit; ihr spez. Gewicht sei = 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98% an H_2SO_4 entspricht. Nach dem Verdünnen mit Wasser gibt sie mit Baryumnitrat einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat BaSO_4 .

Mit Wasser und Alkohol läßt sie sich in jedem Verhältnis klar mischen; dabei aber ist starke Erwärmung und Kontraktion der Gemische zu beobachten. Unter Kontraktion ist die Erscheinung zu verstehen, daß z. B. 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser weniger als 100 Vol. verdünnte Schwefelsäure geben. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist die Säure stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugießen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure gießen wollen. In diesem Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über 100° C. steigern, und das alsdann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Die Schwefelsäure hat große Neigung, Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an — sie ist hygroskopisch —, und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure zwar an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure aber nimmt stetig ab, ihr spez. Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften benützt man die konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m.

aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsikkatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockne Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Aus dem gleichen Grunde zieht aber auch die zwischen Hals und Stopfen der Schwefelsäuregefäße hängengebliebene Schwefelsäure aus der Luft Feuchtigkeit an, wird sehr dünnflüssig und tropft alsdann leicht ab. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Zellulose, Kork, Stärke u. a. von Schwefelsäure verkohlt.

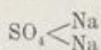
Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Schwefelsäure eine sehr starke und zwar zweibasische Säure. Sie treibt fast alle anderen Säuren aus ihren Metallverbindungen (Salzen) aus und dient daher zur Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure, der Chromsäure, Borsäure, Essigsäure und anderer Säuren. Durch Ersetzung ihrer Wasserstoffatome mit Metall entstehen die Salze der Schwefelsäure, welche „Sulfate“ genannt werden. Wird nur ein H-Atom durch Metall ersetzt, so entstehen die primären oder sauren Sulfate, die auch Bisulfate genannt werden. Durch Vertretung beider H-Atome resultieren die sekundären oder neutralen Sulfate.



Schwefelsäure.



Primäres oder saures Natriumsulfat.



Sekundäres oder neutrales Natriumsulfat.

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Spiritus vorsichtig (s. vorher) verdünnte Säure soll auch nach längerer Zeit keine Trübung zeigen (Bleisulfat, welches in konz. Schwefelsäure etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich ist). — Werden zu 10 ccm einer mit der 5fachen Raummenge Wasser verdünnten Schwefelsäure 3–4 Tropfen der volumetr. Kaliumpermanganatlösung gegeben, so soll in der Kälte nicht sofort Entfärbung eintreten (schweflige Säure, salpetrige Säure). — Nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Volumen Wasser soll sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, gelber Niederschlag = Arsen), noch durch Silbernitrat (weißer Niederschlag = Chlor) verändert werden. — Wird auf 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung vorsichtig geschichtet, so soll sich an der Berührungsstelle keine dunkle Zone bilden (Salpetersäure). — Auf Arsenverbindungen speziell ist zu prüfen, indem man 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumteil Schwefelsäure und 2 Raumteilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung eingießt. Es soll innerhalb 1 Stunde Braunfärbung durch feinverteiltes metallisches Arsen nicht eingetreten sein. — Mit Ausnahme der Prüfung auf Salpetersäure sind alle Prüfungen mit der gehörig verdünnten Schwefelsäure anzustellen.

Werden 2 ccm der konz. Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, in welcher ein Körnchen Natriumsulfit aufgelöst worden ist, überschichtet, so soll weder eine rötliche Zwischenschicht, noch nach dem vorsichtigen Mischen und Erwärmen eine rote Ausscheidung auftreten. (Würde die Anwesenheit von seleniger Säure oder Selenensäure anzeigen, welche beide durch Schwefligsäureanhydrid zu rotem, elementarem Selen reduziert werden.)

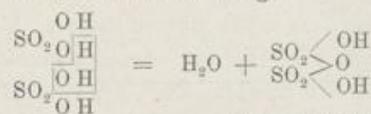
Reaktionen. Die mit Wasser passend verdünnte Schwefelsäure gibt mit Baryumsalzlösungen einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat BaSO_4 ; mit Bleisalzen gibt sie einen weißen,

*Armit als
Bailey*

in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat $PbSO_4$, welcher in basisch weinsaurem Ammon leicht löslich ist.

Acidum sulfuricum crudum ist die englische Schwefelsäure des Handels. Ursprünglich farblos, nimmt sie durch Hineinfallen von Staub, Holzstückchen, Kork oder Stroh sehr bald etwas dunkle Färbung an. Ihr spez. Gewicht betrage nicht weniger als 1,830, entsprechend einem Gehalte von mindestens 91 % H_2SO_4 . Sie ist in der Regel durch Bleisulfat, nicht unbeträchtliche Mengen Arsen (s. S. 59), Oxyde des Stickstoffs und durch Chlor verunreinigt. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat als weißer Niederschlag ab.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$, Di-Schwefelsäure. Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, daß 2 Mol. H_2SO_4 sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen.

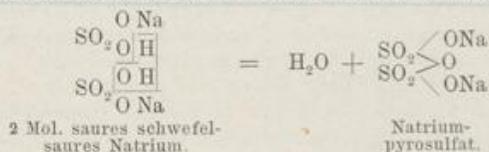


Pyroschwefelsäure.

Es erscheint demnach diese Säure als eine Verbindung von 1 Mol. SO_4H_2 mit 1 Mol. SO_3 . Unterstützt wird diese Anschauung durch die gegenwärtige Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure. Man erhält sie nämlich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid SO_3 in Schwefelsäure H_2SO_4 .



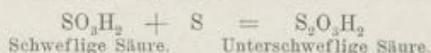
Sie bildet farblose Kristalle, welche bei $35^\circ C$. zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die pyroschwefelsauren Salze können leicht durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze erhalten werden.



Für den Pharmazeuten ist diese Säure insofern von Interesse, als sie den Hauptbestandteil des *Acidum sulfuricum fumans*, der Nordhäuser Schwefelsäure, bildet. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von Eisenvitriol erhalten, wobei das sog. Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, die Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd zurückblieb. Gegenwärtig wird die rauchende Schwefelsäure durch Einleiten des nach dem Kontaktverfahren gewonnenen Schwefeltrioxyds in konzentrierte Schwefelsäure dargestellt.

Die Hauptmenge der rauchenden Schwefelsäure wird verbraucht zur künstlichen Darstellung des Indigo aus Naphthalin, zum Auflösen des Indigo (so behandelter löslicher Indigo heißt Indigokarmin). Verhältnismäßig große Mengen werden auch in der Teerfarbenindustrie und zur Bereitung von Schuhwiche verbraucht. — In ihren chemischen Eigenschaften ist sie der Schwefelsäure fast gleich, nur wirkt sie etwas kräftiger. Durch chemische Reaktionen sind beide Säuren voneinander kaum zu unterscheiden.

Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$, unterschweiflige Säure, *Acidum subsulfurosum* oder *thiosulfuricum*. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, daß man annahm, es sei zu 1 Mol. SO_3H_2 1 Atom Schwefel addiert worden, und nannte sie demgemäß auch „unterschweiflige Säure“.

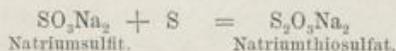


Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise ab, daß man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt, und nennt sie nach dieser Ableitung „Thioschwefelsäure“.

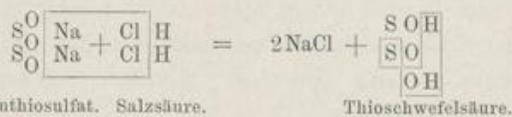


Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure (s. unten), für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden. Diese Verschiedenheit der Auffassung kommt in den oben angeführten Namen der Verbindung zum Ausdruck.

Die unterschweiflige Säure ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl charakterisierte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.:



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie unterschweiflige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefligsäureanhydrid und Wasser, $S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2O + S$.



Es unterscheiden sich daher die unterschweifligsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, daß bei Behandlung der letzteren mit Säuren nur Schwefligsäureanhydrid sich bildet, während die ersteren bei der Be-

Sulfite: SO_2

Thiosulfate: $SO_2 + S$

handlung mit Säuren neben Schwefligsäureanhydrid auch noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Abschnitt „Natrium“ näher behandelt ist.

Reaktionen für Thioschwefelsäure. Die löslichen Salze entfärben Jodlösung; durch stärkere Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus den Salzen Schwefligsäureanhydrid und freier Schwefel abgeschieden.

Acidum persulfuricum. Ueberschwefelsäure. $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$. Diese Säure scheidet sich an der Anode ab, wenn Schwefelsäure von 1,4 spez. Gew. bei einer Stromstärke von 2 Ampere elektrolysiert wird. $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Zur Zeit nur in wässriger Lösung bekannt. Diese zerfällt unter Mitwirkung des Wassers in der Kälte allmählich in Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, in der Wärme in Schwefelsäure und Sauerstoff: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$. Reaktionen: 1. In der Wärme wird Sauerstoff entwickelt. 2. Indigolösung wird entfärbt. 3. Aus Salzsäure oder Natriumchlorid wird Chlor, aus Kaliumbromid = Brom, aus Kaliumjodid = Jod abgeschieden.

Ammonium persulfuricum. Ammoniumpersulfat. Ueberschwefelsaures Ammonium. $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$. Wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat dargestellt: $2[\text{SO}_4(\text{NH}_4)] = \text{H}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$.

Farblose Kristalle, in trockenem Zustande selbst bei 100°C . beständig; in feuchtem Zustande zersetzt es sich langsam schon bei Zimmerwärme unter Abgabe von stark ozonisierendem Sauerstoff: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{H}\cdot\text{SO}_4 + \text{O}$. Löslich in 2 Tl. Wasser. Kann aus Wasser von 60°C . umkristallisiert werden.

Reaktionen: 1. Mit einer Lösung von Anilinsulfat erwärmt, entsteht Anilinschwarz. 2. Eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung wird gebleicht. 3. In einer Lösung von Mangansulfat entsteht Ausscheidung von Mangansperoxyd. 4. Aus einer Lösung von Kaliumkarbonat wird ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumpersulfat gefällt.

Die 0,5–2%ige Lösung ist zu Mundwässern und zur Konservierung von Nahrungsmitteln empfohlen worden.

Natrium persulfuricum. Natriumpersulfat. Ueberschwefelsaures Natrium. $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$. Wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat oder durch Umsetzen einer Lösung von Ammoniumpersulfat mit einer Lösung von Natriumhydrat erhalten.

Farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz.

Kalium persulfuricum. Kaliumpersulfat. Ueberschwefelsaures Kalium. Anthion. $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$. Entsteht durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat bei 3,5 Ampere, oder durch Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit Kaliumkarbonat. Farblose, säulenförmige Kristalle in 50 Tl. Wasser löslich. Oxydiert Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat, daher Anwendung in der Photographie als Anthion.

Die Stickstoffgruppe.

Unter diesem Namen pflegt man die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon zusammenzufassen und gemeinsam abzuhandeln, weil sie, ebenso wie die Halogene, deutliche verwandtschaftliche Beziehungen zueinander zeigen.

Die Elemente der Stickstoffgruppe zeigen einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Die Anfangsglieder dieser Gruppe, Stickstoff und Phosphor, besitzen noch durchaus metalloiden Charakter: Ihre

Oxyde haben saure Eigenschaften, wie das Salpetersäureanhydrid N_2O_5 und das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 beweisen. Beim Arsen treten die metalloiden Eigenschaften schon etwas in den Hintergrund, die Oxyde des Arsens besitzen nur schwach sauren Charakter, und das Antimon als Endglied dieser Reihe weist schon ganz deutlich metallische Eigenschaften auf. Es zeigen sich dieselben darin, daß das Antimon selbst physikalisch durchaus metallartig ist, und daß seine Oxyde viel mehr den Charakter von Basen als von Säuren haben.

Bezüglich der Wertigkeit der Glieder dieser Gruppe muß hervorgehoben werden, daß sie sämtlich in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen sowie mit Sauerstoff drei- und fünfwertig fungieren.

Stickstoff.

Nitrogenium. N = 14,04.

Der Stickstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im freien Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft. Außerdem kommt er im gebundenen Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze, er bildet endlich einen Bestandteil vieler organischen Verbindungen, z. B. der Eiweißsubstanzen (Fleisch), der Harnsäure und des Harnstoffes.

Dargestellt werden kann der Stickstoff aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellschälchen (Fig. 14) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke darüber. Der Phosphor verbindet sich (verbrennt) mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Das vorher vorhanden gewesene Volum der Luft wird dabei auf etwa $\frac{1}{5}$ verringert. — Aehnlich wie Phosphor wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sauerstoffentziehend Schwefel- leber, Pyrogallussäure, Manganoxydsalze und Eisenoxydsalze. — Zur Darstellung größerer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspäne. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, CuO , während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsauerm Ammon. Die mit Vorsicht auszuführende Reaktion verläuft nach der Gleichung



Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Durch einen Druck von 35 Atmosphären kann es bei $-145^\circ C.$ zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei $-193^\circ C.$

Fig. 14.



siedet und bei -214°C . erstarrt. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,969. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,2505 g. Der Stickstoff unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Tiere ersticken¹⁾. Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenten Körper; er verbindet sich mit nur wenigen Körpern direkt, mit dem Sauerstoff beispielsweise nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Argon. A = 40 (von α priv. und $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$, d. i. ohne Wirkung). Zu etwa 0,6 Volumprozent in der Luft enthalten, auch in den Quellgasen der Geisirquellen von Reykjavik (Island), in den Quellgasen von Wildbad und zahlreicher Pyrenäenquellen nachgewiesen.

Farbloses, dem Stickstoff in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnliches Gas. Das Gas kann verflüssigt werden. Der Siedepunkt des flüssigen Argons liegt bei -187°C . Bei -200°C . erstarrt das flüssige Argon zu einer eisartigen Masse, die bei $-189,5^{\circ}\text{C}$. schmilzt. Zeichnet sich durch sehr geringe Verbindungsfähigkeit aus. Verbindungen mit anderen Elementen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Außer dem Argon sind neuerdings in der Luft noch andere gasförmige Elemente, z. B. Helium, nachgewiesen worden und die noch wenig untersuchten: Neon, Krypton, Metargon, Xenon. Alle diese Gase sind dem Stickstoff ähnlich; Verbindungen derselben mit anderen Elementen sind zur Zeit nicht bekannt.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashülle, welche die Erde umgibt, ist im wesentlichen ein Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 78 Vol. Stickstoff. Außerdem enthält sie kleine Mengen Argon²⁾, wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84%) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04 Volumprozent), ferner Spuren von kohlen-saurem und salpetrigsaurem Ammon, Ozon. Außerdem feste Bestandteile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Mikroorganismen (Bakterien etc.).

	100 Liter trockne Luft enthalten:	100 Kilo trockne Luft enthalten:
Stickstoff . . .	78,40 Liter	75,95 Kilo
Sauerstoff . . .	20,94 "	23,10 "
Argon	0,63 "	0,90 "
Kohlensäure . . .	0,03 "	0,05 "

Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Apparate zu solchen Messungen heißen Barometer. Bei 0°C . beträgt die Höhe dieser Säule auf dem Niveau des Meeresspiegels durchschnittlich 760 mm. Der Luftdruck nimmt ab, je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt. Auf hohen Bergen ist bekanntlich die Luft erheblich dünner als in Tälern.

Da das spez. Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit 1 qcm als Grundfläche genau 76 ccm Quecksilber enthält, welche

¹⁾ Aus diesem Grunde heißt der Stickstoff in der französischen Sprache auch Azot (α priv. und $\zeta\omega$ lebe), und demgemäß führt er im Französischen das Atomzeichen Az.

²⁾ Außer Argon sind neuerdings noch die folgenden, gasförmigen Elemente, allerdings nur in sehr geringer Menge, als Bestandteile der Luft nachgewiesen worden: Helium, Neon, Krypton, Metargon, Xenon.

1033,3 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf 1 qcm Fläche = 1033,3 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 cem Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, 1 Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf zirka 70 km geschätzt worden.

Die Temperatur der Luft ist unmittelbar über der Erdoberfläche am höchsten; je weiter die Luftschichten von der Erdoberfläche entfernt sind, desto mehr nimmt ihre Temperatur ab. Die Abnahme beträgt für je 200 m im Mittel 1° C. Diese Temperaturabnahme ist verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Erstens läßt dünnere Luft die Sonnenstrahlen leichter hindurch als dichte, absorbiert also weniger Wärme, und dann ist die Absorption der Wärme durch die Luft überhaupt nur eine geringe. Vorzugsweise ist es die erwärmte Erdoberfläche, welche durch Ausstrahlung von Wärme die Luft erwärmt und natürlich am kräftigsten auf die der Erde zunächst liegenden Schichten wirkt. — In dünner Schicht ist die Luft farblos, in dichten Schichten erscheint sie blau. Hierauf ist die blaue Farbe des Himmelsgewölbes zurückzuführen.

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Prozesse, diejenigen der Atmung, Verbrennung, der Oxydationen, der Verwesung, sind auf das engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandteilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine aktive Beteiligung an diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Ähnlich, wie etwa in der Pharmazie stark wirkende Mittel: Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den tierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so reguliert in der Atmosphäre der Stickstoff die Tätigkeit des Sauerstoffs. Bestände die Luft aus reinem Sauerstoff, so würde der Lebensprozeß ungemein schnell verlaufen, ein einmal vorhandenes Feuer würde nur bei Mangel an Nahrung erlöschen. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff jahraus jahrein der Luft durch die eben genannten Prozesse entzogen werden, so sollte man von vornherein es für möglich halten, daß der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht, aber stetig, vermindern müsse, daß vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des tierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind, und welche in ihrer Gesamtheit kaum ein Volumprozent ausmachen, ist die Zusammensetzung der Luft, soweit sich das feststellen läßt, eine durchaus konstante, im Durchschnitt die nachstehende:

Stickstoff ¹⁾	76,87	Gewichtsteile oder	79,07	Volumen,
Sauerstoff	23,13	„	20,93	„
		100,00		Gewichtsteile oder 100,00 Volumen.

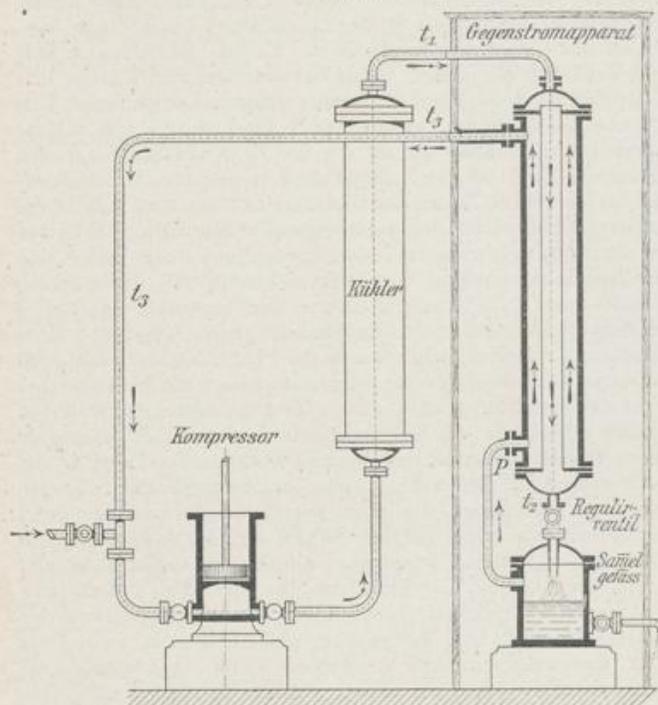
Diese Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung verdankt die Luft, nächst der enormen Größe ihrer Masse dem Umstande, daß die Pflanzenwelt die Einflüsse der Atmung, Verwesung und Verbrennung auf die Zusammensetzung der Luft durch Zufuhr von Sauerstoff wieder ausgleicht.

Der tierische Organismus atmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und atmet Stickstoff und Kohlensäureanhydrid (CO₂) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hilfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfasern und vieler anderen verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum größten Teile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Durch die Tätigkeit der Pflanzen wird also eine Luft, welche durch Atmung, Verbrennungsprozesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger

¹⁾ Unter Stickstoff ist hier Stickstoff + den ihm nahestehenden Elementen: Argon, Helium u. s. w. zu verstehen, s. S. 90.

Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgeben, wird von den tierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlen- säure, welche die Tiere ausgeatmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Und mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der

Fig. 15.



Nach Lommel.

tungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmäßige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

Die Kohlensäure in der Luft wird nachgewiesen durch eine entstehende Trübung beim Einleiten der Luft in klares Kalkwasser; der Wassergehalt wird durch verschiedene, Hygrometer genannte Instrumente angezeigt.

Flüssige Luft. Da sowohl Sauerstoff wie Stickstoff verflüssigt werden können, so ist es natürlich auch möglich, die Luft zu verflüssigen, und zwar gelingt die Verflüssigung bei einer Temperatur von -150° durch einen relativ niedrigen Druck. Die Möglichkeit, flüssige Luft in großen Mengen fabrikatorisch darzustellen, ist durch die *Lindesche* Gegenstrommaschine (Fig. 15) gegeben.

Das Verfahren beruht auf folgenden Tatsachen: Komprimiert man Luft und läßt die so komprimierte Luft auf einen niedrigeren Druck zurückgehen (d. h. sich ausdehnen), so ist diese Ausdehnung mit einer Temperaturerniedrigung verknüpft, welche für je 1 Atmosphäre Druckdifferenz etwa $0,25^{\circ}$ C. beträgt. Diese Abkühlung ist zwar nicht erheblich genug, um die kritische Temperatur der Luft von -140° C. durch eine einmalige Kompression und Wiederausdehnung zu erreichen, man gelangt aber zu dieser Temperatur, wenn man die Wirkungen mehrerer Kompressionen und Wiederausdehnungen sich addieren läßt.

Die durch die Kompressionspumpe (den „Kompressor“) beim Heraufgang des Kolbens aus dem Sammelgefäß angesaugte Luft wird beim Niedergang des Kolbens

Ernährung dem tierischen Organismus einverleibt.

Von der guten Beschaffenheit der zum Atmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,2 Volumprozent Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste zulässige angesehen. Darüber hinaus muß die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4 Volumprozent gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oftmalige Erneuerung der Luft durch Lüftung von Fenstern und Türen oder durch geeignete Ventilationsvorrich-

auf et
die be
das si
Röhre
durch
hub s
Umhü
kühlt
wird
durch
immer
flüssig
stoff
ersche
Die fl
geht s
flüssig
flüssig
kann
sieren
3. Sal
nicht
traube
wird
fest.
Sauer
(sprich
zweisch
Minim
flüssig

jedoc
von S
trisch

der V
Desti
Haupt
Aegy
dient
brenn
durch
moni
gasfa

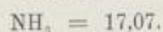
auf etwa 50 Atmosphären zusammengedrückt, gibt beim Durchgang durch den Kühler die bei der Kompression erzeugte Wärme ab und strömt durch die Röhren t_1, t_2 durch das sich öffnende Regulierventil unter Abkühlung in das Sammelgefäß. Die innere Röhre t_1, t_2 des Gegenstromapparates ist von einem weiteren Rohr umschlossen, welches durch das Rohr P mit dem Sammelgefäß in Verbindung steht. Beim nächsten Kolbenhub strömt die bereits abgekühlte Luft aus dem Sammelgefäß durch das (äußere) Umhüllungsrohr des Gegenstromapparates und das Rohr t_3 nach dem Kompressor und kühlt dabei die durch t_1, t_2 zuströmende Luft noch mehr ab. Durch dieses Verfahren wird die durch die Pumpe im dauernden Kreislauf erhaltene Luft, indem sich die durch die einzelnen Ausdehnungen bewirkten Temperaturenniedrigungen summieren, immer tiefer abgekühlt, bis sie bei -191° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck flüssig wird und aus dem Sammelgefäß abgelassen werden kann.

Flüssige Luft ist eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, welche aus etwa 50% Sauerstoff und 50% Stickstoff besteht und durch beigemengte feste Kohlensäure getrübt erscheint. Durch Filtrieren durch Papierfilter kann die Kohlensäure beseitigt werden. Die flüssige Luft ist nur unterhalb -191° beständig, oberhalb dieser Temperatur geht sie in gasförmigen Zustand über. Deshalb hat die flüssige Luft, solange sie im flüssigen Zustande ist, die Temperatur von -191° . Dadurch, daß man Gefäße in die flüssige Luft taucht oder z. B. flüssige Luft direkt auf Wasser oder Alkohol gießt, kann man überraschende Kältewirkungen erzeugen: 1. Alkohol und Aether kristallisieren, Wasser wird zu Eis. 2. Zinnober verliert seine rote Farbe und wird gelb. 3. Salzsäure wird fest. Ein auf dieselbe gebrachtes Stückchen Natriummetall reagiert nicht mit der Salzsäure, bis die Temperatur wieder ansteigt. 4. Blumen oder Weintrauben, in die flüssige Luft gebracht, werden glashart. Ein Stück Kautschukschlauch wird so spröde, daß es sich mit dem Hammer zerschlagen läßt. 5. Quecksilber wird fest. 6. Ein glimmender Holzspan brennt, in die flüssige Luft getaucht, wie in Sauerstoff.

Die Aufbewahrung der flüssigen Luft erfolgt in offenen Dewarschen Flaschen (sprich „Djuër“), d. h. Glasflaschen mit doppelten Wandungen, bei denen der Raum zwischen diesen Wandungen luftleer gepumpt ist, so daß die Wärmeleitung auf ein Minimum reduziert ist. In solchen Flaschen dauert es etwa 14 Tage, bis 2 Liter flüssige Luft vollständig vergast sind.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.



Das Ammoniak kommt als Ammoniumnitrat und Ammoniumkarbonat, jedoch nur in geringen Mengen, in der Luft vor. Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittels der elektrischen Entladung.

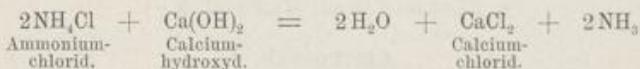
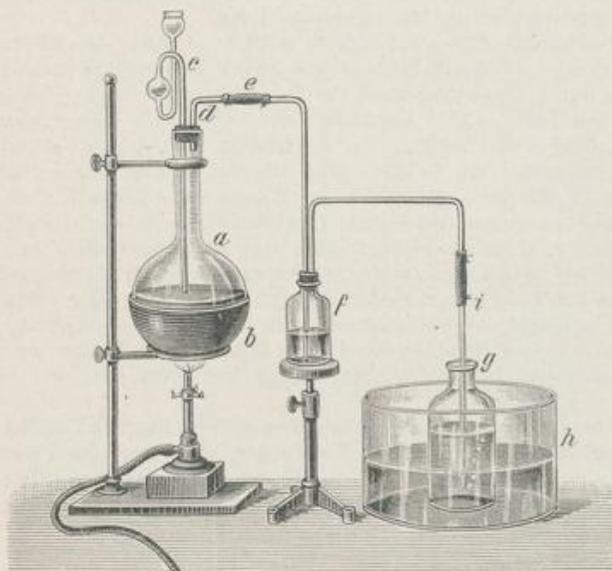
Große Mengen von Ammoniakverbindungen jedoch entstehen bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. So wurde bis in das vorige Jahrhundert hinein die Hauptmenge des wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks NH_4Cl , aus Aegypten bezogen, wo dieser aus Kameelmist gewonnen wurde. In Aegypten dient der getrocknete Kameelmist als Brennmaterial; in dem beim Verbrennen desselben sich bildenden Ruß ist der Salmiak enthalten und kann durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Heute werden die Ammoniakverbindungen fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Der Name Salmiak stammt her von dem Worte

Sal armeniacum, aus dem dann durch Korruption *Sal ammoniacum* geworden ist.

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd auf die wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze.

Man bringt in einen gläsernen Kolben a — bei größeren Mengen benutzt man

Fig. 16.



Soll es aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen; auch kann man es, da es leichter als atmosphärische Luft ist, in eine mit der Oeffnung nach unten gerichtete Flasche einleiten (Fig. 17). Im Kolben A wird das Ammoniak entwickelt, hierauf im Turm B durch Aetzkalk getrocknet und in Flasche C aufgefangen. Getrocknet wird das Ammoniak durch Ueberleiten über gebrannten Kalk. Calciumchlorid läßt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht. Konzentrierte Schwefelsäure ist zum Trocknen ausgeschlossen, weil sie sich mit dem Ammoniak explosionsartig verbinden würde.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spez. Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,589. Durch den Druck von 7 Atmosphären wird es bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gewöhnlichem Druck durch Abkühlung auf -44°C . zu flüssigem Ammoniak verdichtet. Dieses absorbiert beim Verdampfen eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte

vorteilhaft einen Papin-
schen Topf — 5 Tl. ge-
pulvertes Ammoniumchlorid
(Salmiak), fügt 7 Tl.
zu Pulver gelöschten Kalk
und durch das Trichter-
rohr c etwa 10 Tl. Wasser
hinzu, rührt gut durch-
einander und wärmt den
Apparat langsam an. Das
sich entwickelnde Ammo-
niakgas gelangt durch das
Rohr d in die mit wenig
Wasser gefüllte Wasch-
flasche f und entweicht
durch das Ableitungs-
rohr i, worauf es entweder
als solches aufgefangen
oder in ein Gefäß mit
Wasser g geleitet werden
kann (Fig. 16). — Die
Bildung des Ammoniak-
gases erfolgt nach der
Gleichung

und
zeug

Was

gas
nach

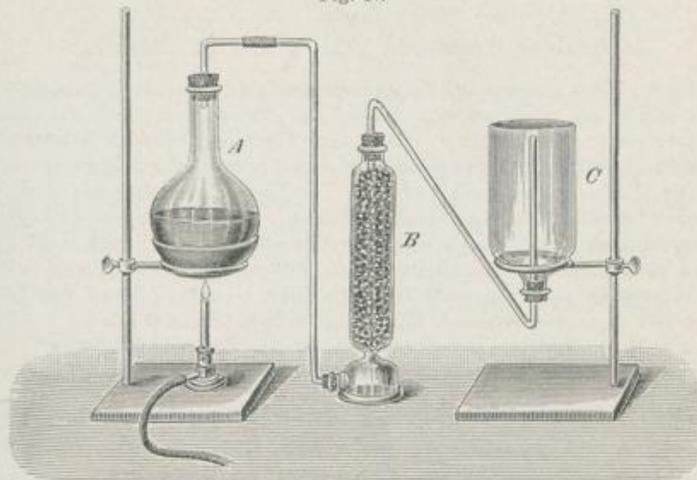
P

lich d
Obgle
Ammo
selbwelch
moni
dieser
Wasc
Wasc
damp
monia
des Aeine
genor

und dient daher bei der Carréschen Eismaschine zur künstlichen Erzeugung von Eis.

In Wasser ist das Ammoniak außerordentlich leicht löslich. 1 Vol. Wasser absorbiert bei 0° C. und 760 mm Druck = 1050 Vol. Ammoniak-

Fig. 17.



gas. Das spez. Gewicht einer wässrigen Ammoniaklösung nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht
1	0,9959	20	0,9251
5	0,9790	25	0,9106
10	0,9593	30	0,8976
15	0,9414	35	0,8864

Das in der Großindustrie gewonnene Ammoniak entstammt zur Zeit fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4% Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der großen Ausdehnung dieser Industrie doch vollkommen durch dieselbe gedeckt.

Bei der Destillation der Kohle entstehen neben dem Leuchtgase auch Dämpfe, welche beim Abkühlen im Kondensator sich zu einer Flüssigkeit, dem sog. Ammoniakwasser, verdichten. Ein Teil des freien Ammoniaks aber bleibt auch nach dieser Operation dem Leuchtgase beigemischt und wird im sog. Skrubber durch Waschen mit herunterrieselndem Wasser entfernt. Die vereinigten ammoniakhaltigen Waschwässer werden nun mit Schwefelsäure angesäuert und aus ihnen durch Verdampfen in Bleikesseln schwefelsaures Ammoniak gewonnen, welches weiter auf Ammoniak verarbeitet wird. Oder man scheidet das Ammoniak direkt durch Erhitzen des Ammoniakwassers mit Aetzkalk ab.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii caustici* hat das D. A. B. eine wässrige Lösung des Ammoniakgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen.

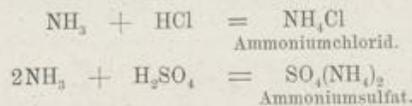
Liquor Ammonii caustici, Salmiakgeist, Ammoniakflüssigkeit $\text{NH}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destilliertes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, ohne Rückstand zu verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion. Ihr spez. Gewicht sei = 0,960. Bei Annäherung von Salzsäure bildet sie dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. Sie enthält 10 % gasförmiges Ammoniak NH_3 gelöst (s. Tabelle).

Prüfung. Mit 4 Raumteilen Kalkwasser gemischt, darf die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäße sich höchstens schwach trüben (von Ammoniumkarbonat herrührend). Nach dem Verdünnen mit 2 Raumteilen Wasser entstehe weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Ammoniumoxalat ein Niederschlag (Calciumverbindungen). — Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringe weder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Zink, von dem Destillationsapparat herrührend), noch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure Silbernitrat eine Trübung hervor (Chlor). — Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und die Lösung zur Trockne verdampft, so soll der hinterbleibende Rückstand farblos (Färbung könnte von brenzlichen Produkten, z. B. Anilinbasen, herrühren) und in der Hitze flüchtig sein.

Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Liquor Ammonii Dzondii. Unter diesem Namen war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell. Der Gehalt an NH_3 beträgt 10 %.

In chemischer Hinsicht ist das Ammoniak eine starke Base, welche mit allen Säuren Salze bildet. Die letzteren, welche unter den Metallen besonders abgehandelt werden sollen, entstehen durch einfache Addition von NH_3 zu den Säuren in nachstehend skizzierter Weise:



Aus den Salzen wird durch stärkere Basen: Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kaliumhydroxyd KOH , Natriumhydroxyd NaOH , das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt

Reaktionen. Freies Ammoniak, riecht in einigermaßen erheblicher Konzentration stechend, bläut feuchtes rotes Lackmuspapier und bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. — Es gibt mit *Nesslerschem Reagens*¹⁾ selbst in sehr starker Verdünnung einen gelbroten Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaktion (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen (KOH , NaOH , $\text{Ca}[\text{OH}]_2$) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$. Diese Verbindung kann aufgefaßt werden

¹⁾ *Nesslersches Reagens* ist eine Auflösung von rotem Quecksilberjodid (*Hydrargyrum bijodatatum rubrum*) in Kaliumjodid, welcher ein gleiches Volumen starker Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist.

als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, also als „Oxyammoniak“:



Das freie Hydroxylamin bildet farblose, hygroskopische Nadeln, welche bei 33° C. schmelzen und beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzen. Die wässrige Lösung ist farblos, geruchlos, von stark alkalischer Reaktion und wirkt energisch reduzierend.

Das salzsaure Salz entsteht durch Reduktion von Salpetersäureäthyläther mittels Zinn und Salzsäure. Die praktische Gewinnung erfolgt zur Zeit durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Salpetrigsäureanhydrid. Das Hydroxylamin ist eine starke Base; die Salzbildung erfolgt wie beim Ammoniak durch direkte Addition des Hydroxylamins zu den betreffenden Säuren.

Hydroxylaminchlorhydrat, *Hydroxylaminum hydrochloricum*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$. Farblose, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die Lösung besitzt stark reduzierende Eigenschaften; sie fällt aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen die betreffenden Metalle, entfärbt Kaliumpermanganat und reduziert *Fehlingsche* Lösung. Wird als Antiseptikum bei Hautkrankheiten angewendet. Giftig; vorsichtig aufzubewahren!

Hydrazin, Diamid, $\text{NH}_2\text{—NH}_2$. Wird aus komplizierten organischen Verbindungen (z. B. diazoessigsäurem Kalium) dargestellt. Eine farblose, in der Kälte zu Kristallen erstarrende Flüssigkeit von eigentümlichem, aber dem Ammoniak nicht ähnlichem Geruch, welche die Schleimbäute stark angreift und in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung bläut rotes Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung sowie alkalische Kupferlösung, d. i. *Fehlingsche* Lösung. Das Diamid ist eine Base, welche sich mit Säuren zu gut charakterisierten Salzen verbindet, z. B. $(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2$ und $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Das freie Diamid sowohl wie seine Salze wirken giftig.

Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, $\text{N}_3\text{H} = \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{—N—H}$. Wird nach mehreren ziemlich komplizierten Verfahren als eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 37° C. siedet, sehr leicht mit großer Heftigkeit explodiert und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Die Verbindung hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen Salze, z. B. N_3Na Stickstoff-Natrium, N_3Ag Stickstoff Silber.

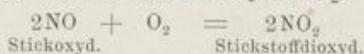
Stickstoff und die Halogene.

Auch die Halogene geben mit dem Stickstoff Verbindungen, welche dem Ammoniak analog konstituiert sind und, wenn sie auch eines speziellen Interesses für den Pharmazeuten entbehren, hier erwähnt werden sollen.

Chlorstickstoff, NCl_3 , scheidet sich in Form öligler Tropfen aus, wenn Chlorgas auf Ammoniumchloridlösung einwirkt. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste,

Es ist ein farbloses Gas. Körper, welche wie Phosphor beim Verbrennen eine hohe Hitze hervorbringen, verbrennen darin wie in reinem Sauerstoff; solche dagegen, welche eine nur geringe Hitze erzeugen, wie Schwefel, Kohle u. a., erlöschen in dieser Gasart.

Mit Sauerstoff gemischt, nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2 .



Dieses Verhalten, schon beim Schwefelsäureprozeß erwähnt, ist außerordentlich wichtig und unterscheidet das Stickoxyd in ganz charakteristischer Weise vom Stickoxydul.

Hervorzuheben ist noch, daß die Konstitution des Stickoxydes $\text{N}=\text{O}$ durch die von uns angenommene Wertigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,



und daß man diesen Körper daher zu den sogenannten ungesättigten, d. h. vorläufig nicht zu erklärenden Verbindungen zu rechnen pflegt.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , Salpetrigsäureanhydrid, wird erhalten durch Reduktion der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydierbaren Substanzen, wie Arsentrioxyd As_2O_3 , Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten läßt. In Wasser löst sich das Gas mit bläulicher Färbung auf; die wäßrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

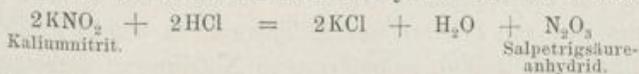
Salpetrige Säure, NO_2H , Acidum nitrosum. Dieselbe existiert als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohlcharakterisierte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden Nitrite genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das Kaliumnitrit durch Glühen des Kaliumnitrates.



Aus diesem Grunde enthält ein in manchen Gegenden noch im Handverkaufe gefordertes Präparat, das *Kalium nitricum tabulatum*, stets wechselnde Mengen Kaliumnitrit. — Erleichtert wird die Darstellung der Nitrite durch Zusammenschmelzen der Nitrats mit leicht oxydierbaren Metallen, z. B. Blei.



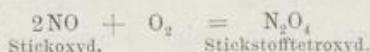
Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuscheiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



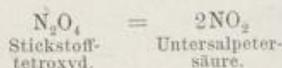
Reaktionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydierend und

reduzierend. Als Oxydationsmittel macht sie aus Kaliumjodid Jod frei, färbt also Kaliumjodidstärkelösung blau. Als Reduktionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des Kaliumpermanganates und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im allgemeinen erst beim Erwärmen).

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , entsteht durch Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



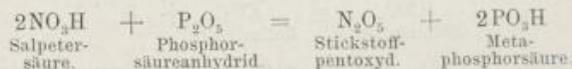
Dieser Körper ist eine nur unter $0^\circ C.$ beständige, farblose Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet er sich (dissoziiert) und geht in ein braunes Gas, das Stickstoffdioxyd, früher auch Untersalpetersäure genannt, über.



Dieses Stickstoffdioxyd ist derjenige Körper, welchen wir bei den meisten Oxydationsprozessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittels Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben Stickstoffdioxyd noch Salpetrigsäureanhydrid und Stickoxyd enthalten; man bezeichnet diese Gemenge ganz allgemein mit dem Namen „niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs“.

Sowohl das Stickstofftetroxyd als das Stickstoffdioxyd sind energische Oxydationsmittel; sie machen z. B. aus Kaliumjodid Jod frei. Hydrate bilden beide Verbindungen nicht.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , Salpetersäureanhydrid. Wird erhalten durch Destillation von Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid. Letzteres wirkt hier einfach Wasser entziehend.

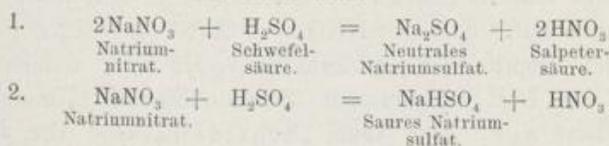


Es bildet farblose, weiße Kristalle und ist für den Pharmazeuten nur von theoretischem Interesse. In Wasser löst es sich zu Salpetersäure HNO_3 .

Salpetersäure, NO_3H , kommt in der Natur nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Salzen vor. Die natürlich vorkommenden Salze heißen „Salpeter“. Die wichtigsten sind der in Chile vorkommende Natron- oder Chilesalpeter, ferner der Kalisalpeter und der auf Aborten gemeinlich an den Wänden herauskristallisierende Kalksalpeter. Die Darstellung der Salpetersäure geschieht durch Erhitzen bzw. Destillation von Natriumnitrat mit Schwefelsäure. Theoretisch würde 1 Mol. Schwefelsäure genügen, um 2 Mol. salpetersaures Natrium zu zersetzen. S. w. u.

In der Praxis jedoch wendet man gleiche Moleküle, also einen

Ueberschuß von Schwefelsäure, an, weil alsdann die Entbindung der Salpetersäure bei niedriger Temperatur vor sich geht und deswegen die gläsernen Apparate geringerer Gefahr ausgesetzt sind, endlich weil sich bei niedriger Temperatur die Salpetersäure nicht so erheblich zersetzt. An Stelle des neutralen Natriumsulfates erhält man als Nebenprodukt in diesem Falle natürlich das saure Salz.



Bei Anwendung reiner Materialien erhält man auch eine reine Säure; bei Benutzung von rohem Chilesalpeter enthält das Destillat zum Teil die in diesem enthaltenen Verunreinigungen, z. B. Jod und Chlor.

Darstellung. In eine tubulierte Glasretorte A bringt man 10 Tl. Natronsalpeter (*Natrium nitricum*) und gießt mit Hilfe eines Trichters 12 Tl. konz. Schwefelsäure auf. Die Retorte wird nun in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Vorlage B, welche ge-

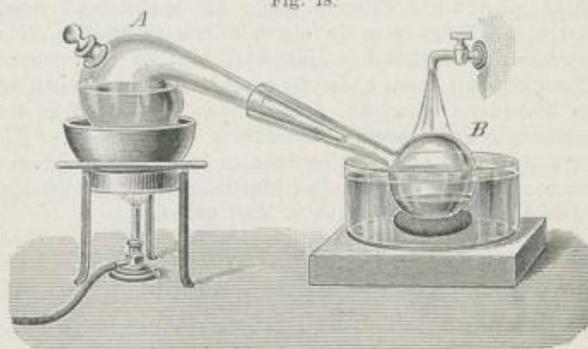


Fig. 18.

kühlt werden kann, nicht zu dicht verbunden. Man heizt vorsichtig an und steigert die Hitze langsam. Die zuerst übergehenden Anteile werden von Zeit zu Zeit auf Chlor geprüft, indem man eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht mit diesem keine Trübung mehr, so wechselt man die Vorlage und sammelt die nun noch übergehende Säure gesondert. — Das erhaltene Destillat ist eine mehr oder weniger wasserhaltige Salpetersäure, es enthält außerdem noch wechselnde Mengen Stickstoffdioxid NO_2 gelöst und ist aus letzterem Grunde in der Regel gelb gefärbt. Um das Stickstoffdioxid (Untersalpetersäure NO_2) zu entfernen, erhitzt man die Säure entweder, bis sie farblos geworden ist, oder man leitet mit einer Strahlpumpe einen raschen Luftstrom durch, welcher Stickstoffdioxid zum Teil mechanisch hinwegnimmt, zum Teil zu Salpetersäure oxydiert.

In der Großtechnik stellt man neuerdings die Salpetersäure auch dar durch Destillation von Chilesalpeter mit Schwefelsäure im Vakuum. Die Destillation ist alsdann schon bei etwa 100° beendet, Zersetzung der Salpetersäure in niedere Stickoxyde wird vermieden und man erhält quantitative Ausbeuten.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei $15^\circ \text{C.} = 1,530$ ist. Mit Wasser ist sie unter Selbsterwärmung in jedem Verhältnisse mischbar. Da sich eine solche konzentrierte Säure aber nur kurze Zeit ohne Zersetzung aufbewahren läßt, vielmehr sich bald durch gebildetes Stickstoffdioxid (NO_2) gelb färbt, so pflegt man unter dem Namen Salpetersäure wässrige Lösungen von Salpetersäure vorrätig zu halten, welche diesen Uebelstand in geringerem

Maße zeigen. Aus dem spez. Gewicht solcher Lösungen kann man mit ziemlicher Sicherheit auf den Gehalt an Salpetersäure schließen.

Acidum nitricum, reine Salpetersäure, ist eine klare, farblose, in der Hitze vollkommen flüchtige Flüssigkeit. Ihr spez. Gewicht betrage 1,153, was einem Gehalte von 25 % HNO_3 entspricht. Wird metallisches Kupfer mit der Säure erwärmt, so löst es sich unter Bildung rotbrauner Dämpfe auf. $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Hierbei bildet sich ursprünglich farbloses Stickoxyd NO , welches durch den Sauerstoff der Luft zu braunem Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) oxydiert wird. Der Name „Scheidewasser“ für die rohe Salpetersäure des Handels rührt daher, daß aus einer Legierung von Gold und Silber durch Salpetersäure nur das Silber gelöst wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt, wodurch schon den alten Chemikern die Scheidung dieser beiden Metalle ermöglicht wurde.

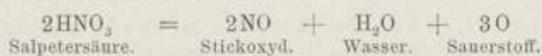
Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte und bis zur mäßig sauren Reaktion mit Ammoniakflüssigkeit abgestumpfte Säure soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Trägt man in die mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure ein Stückchen Zinkmetall ein, so soll, wenn man kurze Zeit darauf die Flüssigkeit mit etwas Chloroform schüttelt, dieses nicht violett gefärbt werden. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, naszierenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure in Jodwasserstoff überführen soll. $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$). — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berlinerblau = Eisen). Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Acidum nitricum fumans, rote rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destilliert man ein Gemisch von 2 Mol. Natriumnitrat mit 1 Mol. Schwefelsäure (vergl. S. 101). Da unter diesen Umständen die Reaktion erst bei viel höherer Temperatur, 200–300 ° C., verläuft, so findet erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85–90 % HNO_3 , außerdem Wasser und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrote Dämpfe ausstößt. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medizinisch nur in seltenen Fällen äußerliche Anwendung als Aetzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie bisweilen zum Oxydieren benutzt. In der Technik dient sie namentlich zum Aetzen von Metallen und zur Darstellung verschiedener Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äußerst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich schon wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der roten rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselgurverpackung zugelassen.

Prüfung. Ihr spez. Gewicht betrage 1,486–1,50. In der Wärme sei die Säure

völlig flüchtig. Die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Säure werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) getrübt.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; sie bildet daher vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden „Nitrate“ genannt. In chemischer Beziehung ist sie, namentlich im konzentrierten Zustande und in der Wärme, ein kräftiges Oxydationsmittel. Die Oxydation erfolgt in der Weise, daß die Salpetersäure Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxyde des Stickstoffs übergeht.



Infolge ihrer oxydierenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

Man beachte: Ueberall, wo beim Arbeiten mit Salpetersäure rotbraune Dämpfe (von Stickoxyden) sich entwickeln, ist auf die oxydierende Wirkung der Salpetersäure zu schließen.

Aqua regis, Acidum chloro-nitrosum, Königswasser, ist eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon erhalten, daß sie den König der Metalle, das Gold, aufzulösen im stande ist. Ihre chemische Wirkung beruht auf der Bildung von Chlor. Das Königswasser wird arzneilich bisweilen zu äußerlicher Anwendung — als Zusatz zu Fußbädern — verordnet. Vergl. S. 29.

Reaktionen auf Salpetersäure. Sie entfärbt Indigolösung in der Hitze. — Sie färbt Morphium- und Brucinsalze rot. — Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird schon durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure blau gefärbt. — Mischt man konzentrierte Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung (*Ferrum sulfuricum*) und schichtet hierauf eine, Salpetersäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit, so entsteht an der Berührungszone ein rotbrauner Ring. Diese Färbung wird verursacht durch eine Verbindung des Ferrosulfats mit Stickoxyd. Letzteres entsteht aus der Salpetersäure durch Einwirkung des Ferrosulfats.

Phosphor.

Phosphorus. P = 31.

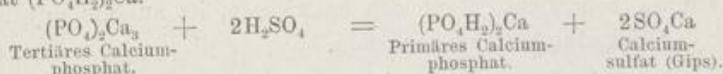
*Apatit = [Ca₃(PO₄)₂]
Phosphorit = [Ca₂(PO₄)₂]*

Der Phosphor (von $\varphi\acute{o}\varsigma$ Licht und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ Träger) kommt in der Natur nicht frei vor, dagegen ist er in Form von Verbindungen weit verbreitet. Er findet sich als Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im Apatit und Phosphorit. Durch Verwitterung dieser Mineralien gelangen die phosphorsauren Salze in die Ackerkrume, werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen und zur Bildung komplizierterer unorganischer und organischer Verbindungen benutzt. Vornehmlich enthalten die Samen der Pflanzen phosphorsaure Verbindungen. Im tierischen Organismus besteht das Knochengerüst neben Calciumkarbonat aus Calciumphosphat. Erhebliche Mengen der in den Nahrungsmitteln enthaltenen Phosphorverbindungen werden

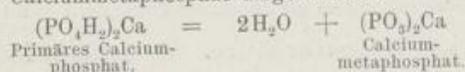
vom tierischen Organismus durch den Urin und die Fäces in Form phosphorsaurer Salze wieder ausgeschieden und gelangen so als Dünger in die Ackerkrume zurück.

Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von dem Hamburger Alchemisten *Brand* durch Destillation von eingedampftem Urin erhalten; im Jahre 1769 lehrte *Scheele* in Schweden seine Darstellung aus Knochen. Den Namen Phosphor erhielt der neue Körper von seiner Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten (Lichtträger).

Darstellung. 1. Nach der älteren Methode aus den Knochen. Die Knochen werden, um das Fett aus ihnen zu gewinnen, zunächst mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahiert, hierauf werden sie, um die Leimsubstanzen zu gewinnen, mit Wasser gekocht, alsdann in Flammöfen weiß gebrannt. Die so erhaltene „Knochenasche“ besteht der Hauptsache nach aus tertiärem Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Sie wird mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure erwärmt, und man erhält unlösliches Calciumsulfat (Gips) CaSO_4 und lösliches primäres Calciumphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$.



Man filtriert die Lösung des primären Calciumphosphates von dem unlöslichen Gips ab, vermischt sie mit Holzkohle, verdampft sie in Bleifannen bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Rotglut. Durch diese Operation wird das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat umgewandelt.



Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten von feuerfestem Ton bei Weißglühhitze destilliert. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reduziert, welcher überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_2$ zurück.



Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gußeisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepreßt und in Stangenform gebracht.

2. Nach dem elektrischen Verfahren. Gegenwärtig wetteifert das elektrische Verfahren erfolgreich mit dem oben beschriebenen älteren: Knochenasche oder natürliche mineralische Phosphate (beide aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bestehend) werden im feingepulverten Zustande mit Sand (Kieselsäure) und Kohle gemischt. Durch die Mischung leitet man den elektrischen Strom. Nach der Gleichung:



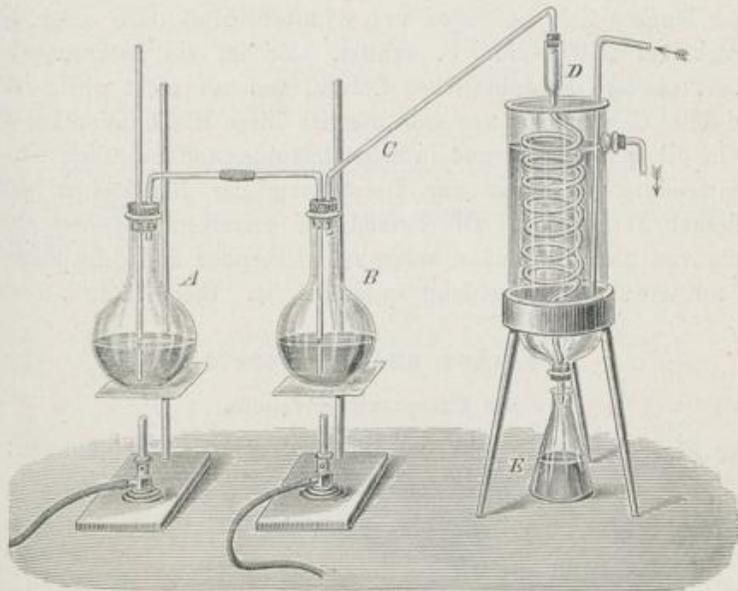
erfolgt die Bildung von Kohlenoxyd, eines flüssigen Calciumsilikats, welches als Schlacke abfließt und von Phosphordämpfen, welche in Wasser geleitet und kondensiert werden.

Phosphorus, gelber Phosphor, meist in zugelöteten Blechbüchsen. Derselbe ist ein wachsglänzender, durchscheinender Körper von weißlicher oder gelblichweißer Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist er wachsw weich und läßt sich bequem schneiden, bei niedriger Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei 44°C . und siedet bei 290°C .

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen rötlichen Schicht, die wahrscheinlich aus rotem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydiert sich der Phosphor bei niedriger Temperatur langsam zu phosphoriger Säure PO_3H_3 ; er zerfließt. Dabei entwickelt er einen eigentümlichen knoblauchartigen Geruch und leuchtet im Dunklen. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die umgebende Luft ozonisiert ist. — Auf etwa 60°C . an der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet. (*Mitscherlichscher Phosphornachweis.*) Fig. 19. — In *Abbildung am Pfeifen*
 PH_3 durch
Wasserdampf

Fig. 19.



Wasser ist Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, am allerbesten löst er sich in Schwefelkohlenstoff.

Neben seiner medizinischen Anwendung wird er benützt zur Bereitung von Gift für Mäuse und Ratten, zur Darstellung von Zündhölzern, als Zusatz zu Bronzelegierungen, um diesen besondere Härte zu verleihen (*Phosphorbronze*).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird innerlich gegenwärtig verharztes Terpeninöl gegeben. Auf Phosphorbrandwunden wird Höllensteinlösung appliziert. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Zum Nachweis von gelbem Phosphor bringt man nach Mitscherlich die Substanz mit Wasser in den Kolben B, säuert deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an und leitet durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf, welcher im Kolben A entwickelt wird. Die Wasserdämpfe beladen sich mit Phosphordampf und entweichen durch das Rohr C in den Kühler D. Da, wo die Dämpfe sich verdichten, also mit der Luft in Berührung kommen, beobachtet man ein charakteristisches Leuchten. Die Operation ist in einem dunklen Raume auszuführen. Terpentinöl, Alkohol, Karbolsäure u. a. verhindern das Leuchten. Das Destillat im Kolben E enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure, unter Umständen auch Phosphorkügelchen (Fig. 19).

Außer diesem gelben oder kristallinen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modifikation bekannt (vergl. S. 50).

Der rote oder sog. amorphe Phosphor wurde im Jahre 1845 von Schrötter in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit entweder unter Luftabschluß oder unter Kohlendruck bei 240° — 250° C. erhitzt. Er ist ein rotbraunes, (nicht amorphes, sondern) kristallinisches Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei 260° C. entzündet (es geht nämlich diese Modifikation bei 260° C. wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sog. schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von gleichen Teilen amorphem Phosphor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist. Siehe S. 127.

Phosphor und Wasserstoff.

Die Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

PH_3	gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P_2H_4	flüssiger
P_4H_2	fester

In der Regel erhält man bei der Darstellung der Phosphorwasserstoffe ein Gemenge von allen drei Verbindungen. Ist in einem solchen flüssiger Phosphorwasserstoff, wenn auch nur in Spuren vorhanden, so tritt bei Berührung mit Luft Selbstentzündung ein.

Darstellung. Durch Erhitzen von Phosphor mit Natron- oder Kalilauge entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoffen, im Rückstand bleibt unterphosphorigsaures Natrium oder Kalium.

Auch durch Zersetzen von Phosphorcalcium mit Säuren werden Phosphorwasserstoffe erhalten. Darauf beruht der bekannte chemische Scherz, Irrlichter nachzuahmen. Man wirft nämlich etwas Phosphorcalcium in Wasser. Allmählich zersetzt sich dieses und gibt in kürzeren oder längeren Zwischenräumen kleine, von verbrennendem Phosphorwasserstoff herrührende Flämmchen.

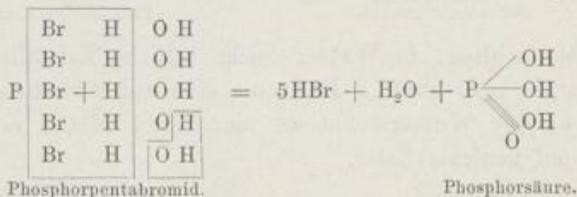
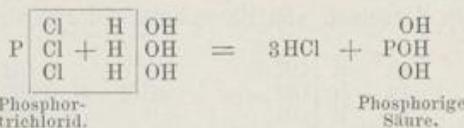
Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich mit den Halogenen direkt und zwar je nach den Mengenverhältnissen, in denen die Halogene angewendet werden, zu Verbindungen nach den Formeln PX_3 und PX_5 . Bekannt sind:

PCl_3	Phosphortrichlorid.	PBr_3	Phosphortribromid.	PJ_3	Phosphortrijodid.
PCl_5	Phosphorpentachlorid.	PBr_5	Phosphorpentabromid.	—	—

Die Chlorverbindungen werden erhalten durch Einleiten von Chlorgas in Lösungen von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, die Brom- und Jodverbindungen durch einfaches Mischen von amorphem Phosphor mit Brom bzw. Jod.

Wichtig sind diese Verbindungen deswegen, weil sie, mit Wasser behandelt, die Halogenwasserstoffsäuren geben, und zwar resultiert bei den Verbindungen nach der Formel PX_3 nebenbei noch phosphorige Säure, während die nach der Formel PX_5 zusammengesetzten mit Wasser Phosphorsäure liefern.



Oxyde und Säuren des Phosphors.

Der Phosphor bildet mit Sauerstoff, bzw. der Hydroxylgruppe —OH, zwei Oxyde und drei Säuren.

Oxyde.

Säuren.

- P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid. PO_2H_3 Unterphosphorige Säure.
- P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid. PO_3H_3 Phosphorige Säure.
- P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid. PO_4H_3 (Ortho-) Phosphorsäure.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich noch zwei Anhydridsäuren durch Wasserabspaltung her:

- $P_2O_5H_4$ Pyrophosphorsäure, PO_3H Metaphosphorsäure,

welche bei der Orthophosphorsäure abgehandelt werden sollen.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 , *Acidum hypophosphorosum*. Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittels Schwefelsäure und nachheriges Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume. Sie bildet einen stark sauren Sirup, kann auch in Kristallform erhalten werden.

Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat (Baryumhydrat). Nebenbei bilden sich Phosphorwasserstoffe (siehe S. 106).

Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar. Die Salze dieser Säure heißen „Hypophosphite“. In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 , *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcium hypophosphorosum* $(PO_2H_2)_2Ca$.

In chemischer Hinsicht ist diese Säure ein kräftiges Reduktionsmittel, indem sie die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Phosphorsäure überzugehen. Aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie die Metalle aus, Schwefelsäure reduziert sie zu schwefliger Säure, zu Schwefel, ja bis zu Schwefelwasserstoff.

Phosphortrioxyd, P_2O_3 , Phosphorigsäureanhydrid. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weißes Pulver, welches aus der Luft leicht Sauer-

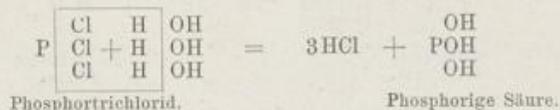
*Jodphosphor PH_4J f. Richter 7. 136:
Kryoskop mit H_2O gibt 9.7 .*

*Abstriff
Bild:
Hypophosphite
 H_2PO_2*

stoff und Feuchtigkeit aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. In Wasser löst es sich zu phosphoriger Säure PO_3H_3 .

Phosphorige Säure, PO_3H_3 , *Acidum phosphorosum*. Diese entsteht neben Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bei mittlerer (Keller-) Temperatur. Siehe Phosphorsäure. — Rein wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten.

2. Aufsp. = saure Phosphite
H₃P₃



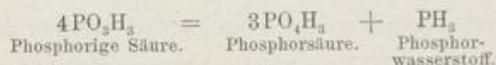
Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die phosphorige Säure ist trotz ihrer 3 H-Atome eine nur zweibasische Säure, denn nur zwei der Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Sie bildet saure und neutrale Salze.



Die Salze werden Phosphite genannt. In chemischer Hinsicht besitzt die phosphorige Säure ebenfalls reduzierende Eigenschaften, wenn auch nicht in so hohem Grade als die unterphosphorige Säure.

Reaktionen. Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zu Metall reduziert, Merkuronitrat wird zu metallischem Quecksilber, Merkurichlorid zu Merkurochlorid (Kalomel) reduziert, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. —

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in Phosphorwasserstoff, welcher mit grüner Flamme verbrennt.



Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , Phosphorsäureanhydrid, *Acidum phosphoricum anhydricum*, wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trocknen Luftstrome. Im kleinen läßt sich der Versuch gefahrlos durch Verbrennen einer kleinen Menge Phosphor unter einer gut schließenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische, weiße Flocken, welche an der Luft zerfließen. In heißem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure PO_4H_3 , in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure PO_3H .

Reduzierende Eigenschaften mangeln diesem Körper; er unterscheidet sich dadurch von dem ihm physikalisch ähnlichen Phosphortrioxyd P_2O_3 . In der Heilkunde kaum noch angewendet, wird er in der Chemie vielfach zum Trocknen von Gasen, zum Entwässern von Chloroform etc. benützt.

Die Phosphorsäuren.

Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modifikationen in einem einfachen Verhältnis st...

1. Die n...

Verfügung (be...

O =

ist diejenige, lassen.

2. Die P...

Moleküle d...

sammentreten

es ist daher o...

Orthophospho...

3. Die M...

einem Molek...

als das intra...

Der eben...

dadurch bestät...

unter Abgabe...

Umgekehrt kö...

Wasser wieder...

Orthospho...

Phosphor mit Sa...

1 Tl. Phosphor m...

von etwa 70° C...

gelöst ist und ei...

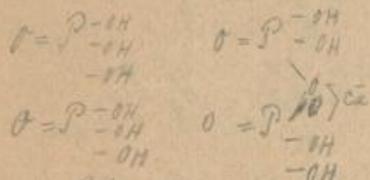
phosphorige Säur...

Minerale oder Pharmacie

Primär

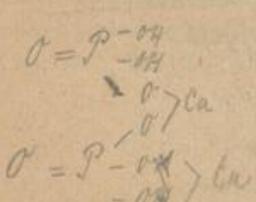
z. B. 4

und Triphosphor

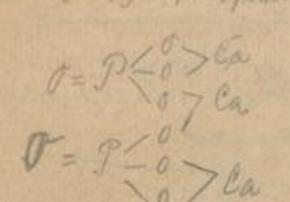


z. B. 4

primär (imbas) Ca-phosphat

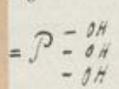


secund. (abaf.) Ca-phosphat



neutral (= tertiar.) Ca-phosphat

H₃



Modifikationen ableiten

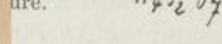
durch, daß zwei

Mol. Wasser zu-

sammentreten



ure.



ure.

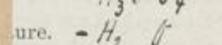
ure Anhydrid der

Orthophosphorsäure

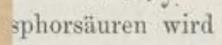
ist, durch, daß aus

tritt; sie ist also

Orthophosphorsäure anzusehen.



ure.



Orthophosphorsäuren wird

Orthophosphorsäure

gebildet werden.

durch Erhitzen mit

Wasser.

durch Oxydation von

Rückflußkühler wird

auf einer Temperatur

von 100° bis 150° C.

erhitzt, bis der Phosphor

entfärbt, bis also

Phosphor

oxydiert.

Phosphorsäure möglichst

so lange, bis alle

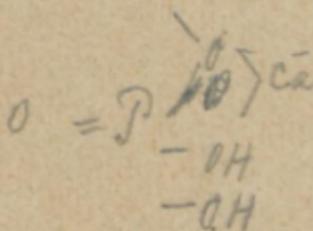
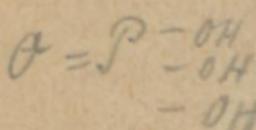
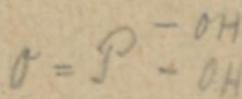
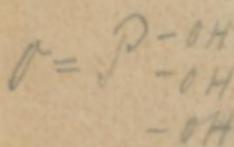
Phosphorsäure zu kleinen Menge

Mineralogische Pharmacie

Band II

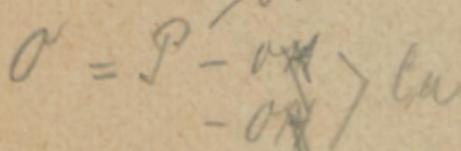
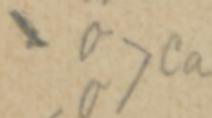
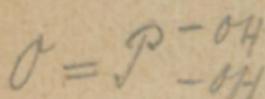
S. 94

acid phosphor.

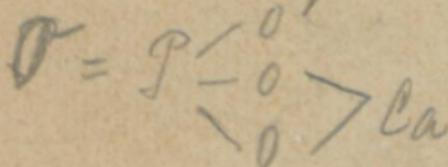
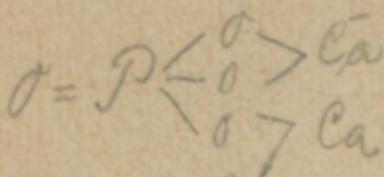


2. Acid. Phosphor.

Trinbas (= tribas) Ca-phosphor.

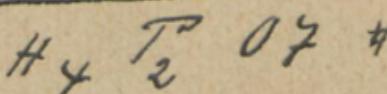
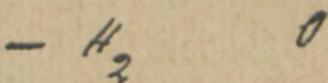
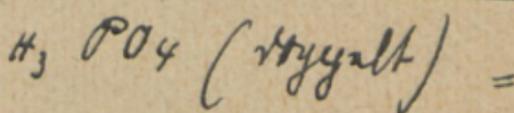
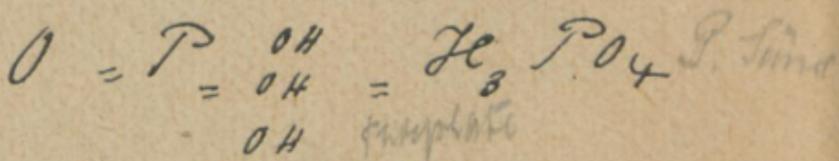
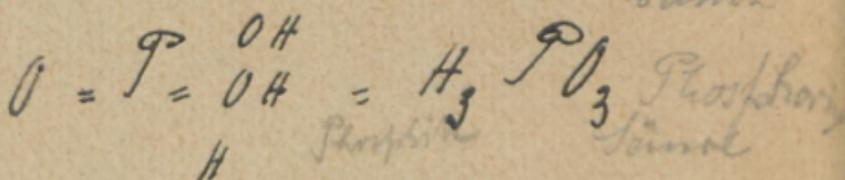
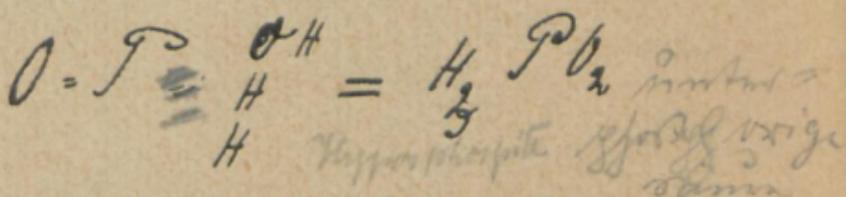
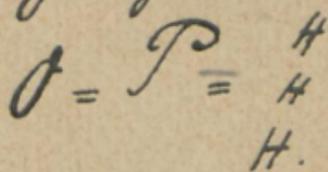


second. (= bibas.) Ca-phosphat.

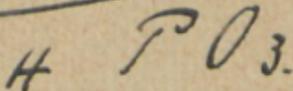
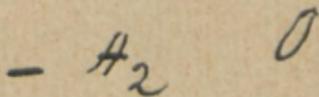
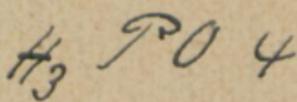


neutral (= tertiar.) Ca-phosphat

Amogony!



Pyro-P. Säure



Metaphosphor-
Säure

heißen Wassers, leitet in die heiße Lösung, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und läßt die Flüssigkeit wohl verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrierte Flüssigkeit wird eingedampft und, um alle Schwefelverbindungen zu entfernen, geglüht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Teil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Großtechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, daß man den Phosphor zuerst an der Luft verbrennen läßt, die Verbrennungsprodukte dann mit Salpetersäure sozusagen nachoxydiert und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

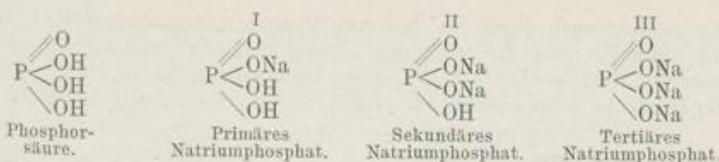
Im wasserfreien Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige, rhombische Kristalle, die sehr leicht zerfließlich sind. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wäßrige Lösung der Orthophosphorsäure aufgenommen.

Acidum phosphoricum, Phosphorsäure. Eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht = 1,154 ist, was einem Gehalt von 25% an der Verbindung PO_4H_3 entspricht. Nach dem Neutralisieren der Säure mit Natriumkarbonat entsteht auf Zusatz von Silbernitrat gelbes, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliches Silberphosphat Ag_3PO_4 .

Prüfung. Sie soll durch Silbernitrat weder in der Kälte noch beim Erwärmen (weiße Trübung in der Kälte = Chlor, bräunlich-schwarze Abscheidung beim Erwärmen — metallisches Silber = phosphorige Säure) und durch Schwefelwasserstoff auch nach Ablauf längerer Zeit nicht verändert werden (Metalle, ferner Arsen). — Mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt, soll sie weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure, aus dem Phosphor selbst oder aus dem bei der Darstellung benutzten Schwefelwasserstoff stammend), noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat verändert werden (Calciumverbindungen, namentlich in Phosphorsäure ex ossibus enthalten). — Mit dem 4fachen Volumen Alkohol gebe sie eine klare Mischung (Trübung könnte von Kieselsäure und Phosphaten der Alkalien herrühren). — Wird über eine Mischung von 2 ccm Phosphorsäure mit 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsschicht keine dunkle Zone entstehen (Salpetersäure). — Wird 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen; die dunkle Färbung rührt von metallischem Arsen her).

Große Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch direkte Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt (*Acidum phosphoricum ex ossibus*). Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus der Prüfungsvorschrift der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung soll nur die durch direkte Oxydation des Phosphors gewonnene Phosphorsäure finden.

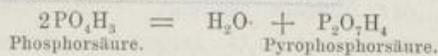
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heißen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.



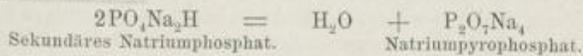
Die Nomenklatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saure Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagiert gegen Lackmus sauer, Nr. II reagiert annähernd neutral und Nr. III zeigt entschieden alkalische Reaktion. Aus diesem Grunde nannte man früher, den Reaktionen gegen Lackmus entsprechend, Nr. I $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ saures Natriumphosphat, Nr. II PO_4HNa_2 neutrales Natriumphosphat, Nr. III PO_4Na_3 basisches Natriumphosphat. Gegenwärtig nennt man diejenigen Salze, welche aus der Phosphorsäure durch Ersetzung eines H-Atomes mit Metall entstehen (also Formel Nr. I), primäre, die durch Ersetzung zweier H-Atome entstehenden sekundäre (Nr. II) und diejenigen, welche durch Ersetzung aller drei H-Atome entstanden sind (Nr. III), tertiäre Phosphate, ohne sich um die Reaktion der Salze zu kümmern.

Reaktionen. Die Orthophosphorsäure gibt in neutralisierter Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist. — Mit Ammoniummolybdänat gibt sie in salpetersaurer Lösung beim Anwärmen einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen gibt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit einen weißen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in Säuren löslich, in Ammoniumchlorid aber unlöslich ist (siehe Magnesiumverbindungen).

Pyrophosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, *Acidum pyrophosphoricum*, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf ca. 250°C .



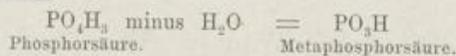
Sie bildet weiße kristallinische, in Wasser leicht lösliche Massen. In wässriger Lösung geht sie beim Erhitzen — oder in der Kälte nach längerem Stehen — unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Die Alkalisalze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der sekundären orthophosphorsäuren Salze erhalten und heißen Pyrophosphate.



Pharmazeutisch wichtig ist das *Natrium pyrophosphoricum* $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ wegen seiner Eigenschaft, Eisensalze zu lösen. Es wird aus diesem Grunde zur Bereitung des pyrophosphorsäuren Eisenwassers benutzt und zur Entfernung von Eisen-(Tinten-)Flecken aus empfindlichen Zeugstoffen empfohlen.

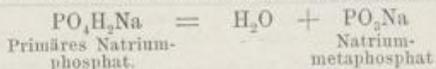
Reaktionen. Die Pyrophosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie koaguliert in der Kälte Eiweiß nicht.

Metaphosphorsäure, PO_3H , gewinnt man durch Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400°C .



Quantität
Ag₃P₂O₇
Mol₂ P₂O₅
Phosphormolybdän
Ammoniummolybdän

Sie entsteht auch durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung geht sie indessen wieder in Orthophosphorsäure über. — Die Alkalisalze der Metaphosphorsäure, Metaphosphate genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsäuren Salze.



Reaktionen. Metaphosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist. — Die freie Säure koaguliert Eiweiß schon in der Kälte.

Acidum phosphoricum glaciale, Eisphosphorsäure, früher officinell, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure gewonnen und ist ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure. Das Handelspräparat ist meist durch Magnesium- und Calciumverbindungen verunreinigt.

Arsen. $J = 75$.

Arsenium. As = 75.

Das Arsen ist in der Natur ziemlich verbreitet; im gediegenen Zustande kommt es vor als Scherbenkobalt oder Fliegenstein, außerdem findet es sich in gebundenem Zustande in sehr vielen Mineralien, von denen als wichtig die nachstehenden erwähnt werden sollen: Arsenikblüte As_2O_3 , Realgar As_2S_2 , Auripigment As_2S_3 , Arseneisen $FeAs_2$; ferner ist es in einer ganzen Reihe von eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien enthalten, z. B. im Speiskobalt und im Fahlerz.

Das Arsen schließt sich an den Phosphor eng an; die natürliche Verwandtschaft dieser beiden Elemente zeigt sich besonders darin, daß alle ihre Verbindungen eine analoge Zusammensetzung besitzen. Es unterscheidet sich von dem Phosphor jedoch dadurch, daß es schon ein wenig nach der Gruppe der Metalle hinneigt. Seine Sauerstoffverbindungen, z. B. das Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 , zeigen nur schwach sauren Charakter.

Das metallische Arsen kann durch Reduktion des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, kristallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 verbrennt. Bei Abschluß der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich („sublimiert“) und legt sich, in einem kalten Glasrohr verdichtet, als brauner glänzender „Spiegel“ an die Wandungen. Therapeutische Verwendung findet das metallische Arsen nicht. — In einigen Gegenden wird eine Abkochung des natürlich vorkommenden metallischen Arsens, des Scherbenkobalts, ein Mineral, welches übrigens mit dem Elemente Kobalt nichts als den Namen gemeinsam hat, als „Fliegengift“ benutzt.

Arsen und Wasserstoff.

Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, und zwar ist in der unorganischen Chemie mit Sicherheit nur die nachstehend aufgeführte Verbindung AsH_3 bekannt und genauer untersucht.

Arsenwasserstoff, AsH_3 . Wird im reinen Zustande erhalten durch

*Artenstein
(Kobalt) FeAs
Scherbenstein
Kobaltblüte
Arsenblüte
Speiskobalt
Fahlerz*

*Speiskobalt
- 157° im Vakuum*

*Das metallische Arsen
kann durch Reduktion
des Arsenigsäureanhydrids
mit Kohle erhalten werden.
Es ist ein stahlgrauer,
spröder, kristallinischer
Körper, der, an der Luft
erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid
 As_2O_3 verbrennt. Bei
Abschluß der Luft erhitzt,
verflüchtigt es sich („sublimiert“)
und legt sich, in einem kalten
Glasrohr verdichtet, als brauner
glänzender „Spiegel“ an die
Wandungen. Therapeutische
Verwendung findet das
metallische Arsen nicht. — In
einigen Gegenden wird eine
Abkochung des natürlich
vorkommenden metallischen
Arsens, des Scherbenkobalts,
ein Mineral, welches
übrigens mit dem Elemente
Kobalt nichts als den
Namen gemeinsam hat, als
„Fliegengift“ benutzt.*

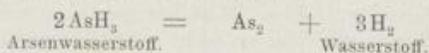
*Das Fliegengift ist ein
Arsenwasserstoff, AsH_3 .*

Der Wasserstoff As₂H₂ wird ferner durch Erhitzen von As₂O₃ mit H₂ auf 400°C dargestellt.

Zersetzen einer Legierung von metallischem Arsen und Zink mittels verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



Es ist ein farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. Durch Glühhitze wird es zerlegt in metallisches Arsen und in Wasserstoff.



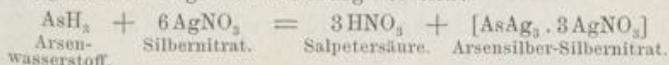
Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 20 angedeutet ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er wird dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Teilen des Glasrohres als brauner, glänzender „Spiegel“ („Arsenspiegel“); der Wasserstoff entweicht gasförmig. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid As₂O₃ und Wasser.



Hält man aber in eine solche Arsenwasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine kalte Porzellanschale oder einen kalten Porzellanmörser, so erfährt die Flamme dadurch eine so starke Abkühlung, daß nur der Wasserstoff verbrennt, während das Arsen sich in metallischem Zustande in Gestalt glänzender brauner Flecken an dem betreffenden Gegenstand absetzt („Arsenflecken“).

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Arsenwasserstoffgases gegen Silbernitrat. Man hat dabei scharf auseinander zu halten erstlich die Einwirkung auf eine konzentrierte, ferner die Einwirkung auf eine verdünnte Silbernitratlösung.

1. Leitet man Arsenwasserstoff in eine konzentrierte, z. B. 50%ige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Kristallen zu erhaltende Verbindung Arsensilber-Silbernitrat AsAg₃·3AgNO₃. Der Vorgang geht nach folgender Gleichung vor sich:

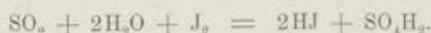


Diese Verbindung löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, auf Zusatz von viel Wasser aber spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure, wobei sich das Silber in feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausscheidet.



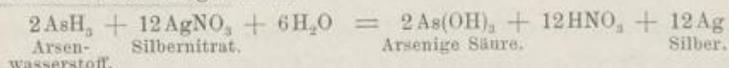
Diese (sog. Gutzeitsche) Reaktion war von der Ph. Germ. II. in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Säuren, zur Prüfung auf Arsenverbindungen benutzt worden. Die Ph. Germ. II. ließ z. B. aus den officinellen Säuren mit Hilfe von arsenfreiem Zink Wasserstoff entwickeln und diesen durch ein mit 50%iger Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrierpapier auf einen etwaigen Gehalt an Arsenwasserstoff prüfen. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen werden diese in Arsenwasserstoff übergeführt,

und man erhält nun auf dem präparierten Filtrierpapier einen gelben Fleck. Derselbe ist hervorgerufen durch Bildung der gelben Verbindung $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$. Charakteristisch für diese Flecken ist, daß sie blaues Lackmuspapier röten (wegen der gebildeten Salpetersäure), daß sie an den äußeren Rändern braun gefärbt erscheinen, weil naturgemäß dort die relativ größte Menge von Wasser sich befindet, ferner daß sie auf Zusatz von Wasser (oder verdünntem Ammoniak) sich sofort tief schwarz färben, indem durch die vorhin angegebene Reaktion metallisches Silber ausgeschieden wird. — Verwechselt könnten solche Flecken werden mit ähnlich aussehenden, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine gleich konzentrierte Silbernitratlösung entstehen. Diese letzteren reagieren zwar auch sauer, sie werden jedoch durch Zusatz von Wasser nicht sofort schwarz. Da in diesen Fällen der Schwefelwasserstoff meist durch Reduktion von Schwefligsäureanhydrid mittels des naszierenden Wasserstoffs entsteht, so schrieb die Ph. Germ. II. zu diesen Prüfungen stets einen Zusatz von Jod vor. Dieses führt etwa vorhandenes Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure über.



Da Schwefelsäure in der Kälte durch Wasserstoff nicht zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, ist ein Irrtum bei Einhaltung dieser Bedingungen nahezu ausgeschlossen.

2. Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so entsteht schon bei einer Auflösung in dem Verhältnis von 1:4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, kristallisierende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reduziert, welches in sehr feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.



Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silber aus, so läßt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Pharmazeuten ist nun weniger der reine Arsenwasserstoff wichtig, vielmehr sind es Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benützt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff die eben von ihm angeführten Eigenschaften bei; der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Pharmazeuten hat, soll der Nachweis desselben durch Ueberführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benützte, in Fig. 20 dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marshscher Apparat*“.

Das Verfahren nach *Marsh* zur Auffindung von Arsen beruht darauf, daß die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, zu bemerken, daß durch Wasserstoff aus saurer Quelle¹⁾ nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäureanhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht

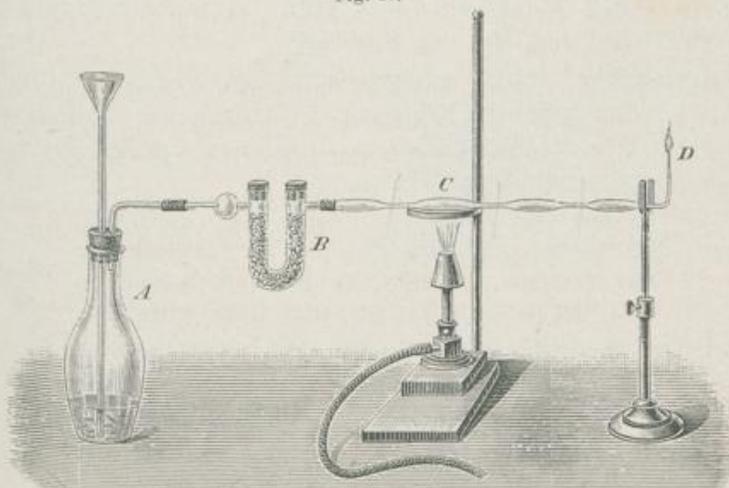
¹⁾ Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

mit Hilfe des *Marshschen* Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei den Schwefelverbindungen so ohne weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muß sie der Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

Zum Nachweis des Arsens nach der *Marshschen* Methode beschickt man den Kolben A mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Chemisch reines Zink gibt nur eine träge Gasentwicklung, durch Zusatz einer Spur Platinchlorid kann man die Entwicklung befördern. Sehr empfehlenswert ist übrigens die Anwendung dünner Zinkstangen, welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwicklung geben.

Der entwickelte Wasserstoff wird in dem Chlorcalciumrohr B getrocknet und gelangt dann durch das, wie in vorstehender Figur angegeben gebogene, schwer schmelzbare Glasrohr C. Man läßt nun die Gasentwicklung eine gute Weile (15–30 Minuten)

Fig. 20.



vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man sich durch Auffangen des Gases in einem umgekehrten Probierrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren überzeugt hat, daß die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, bedeckt man denselben der Vorsicht halber mit einem Tuch und entzündet das bei D ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke hält man einen blanken kalten Porzellangegegenstand in die Flamme: es darf sich auf diesem kein Fleck bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr an einer der nicht verengten Stellen längere Zeit, bei ganz genauen Ermittlungen 3–6 Stunden, zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, daß die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz¹⁾ in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigentümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man jetzt in die Flamme einen kalten Porzellangegegenstand, so scheiden sich an demselben die charakteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt man das Glasrohr an einer nicht verjüngten Stelle längere Zeit zum Glühen, so setzt sich metallisches Arsen in den verengten, kälteren

¹⁾ Die Lösung darf größere Mengen von Salpetersäure und von freiem Chlor, auch Kaliumchlorat sowie Quecksilberverbindungen nicht enthalten.

Teilen des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr feiner und deshalb sehr gebräuchlicher. Indessen krankt er an dem Uebel, daß auch die Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel verursachen. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -spiegel von den Antimonflecken und -spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

Von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis des Arsens ist, daß man sich stets auf das gewissenhafteste davon überzeugt, daß die angewendeten Reagentien wirklich arsenfrei sind. Andererseits bleibt oft die Bildung von Spiegeln und Flecken aus, selbst wenn verhältnismäßig große Mengen Arsen vorliegen. Dies ist unter anderem dann der Fall, wenn das austretende Gasgemisch nicht genügend getrocknet wurde. Es empfiehlt sich daher, nicht zu kurze und stets frisch gefüllte Chlorcalciumröhren anzuwenden.

Arsen und die Halogene.

Von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, Arsenrichlorid AsCl_3 , Arsentribromid AsBr_3 , Arsenrijodid AsJ_3 , hat nur die Chlorverbindung für uns Interesse.

stark flüchtig

Arsenrichlorid, AsCl_3 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Arsen (z. B. beim Behandeln der Arsenflecken mit Chlorwasser). Dargestellt wird es am bequemsten durch Erhitzen von Arsenitrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) mit starker Salzsäure.



Es ist eine farblose, öartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht verflüchtigt und stark giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäureanhydrid (Arsenitrioxyd).



Oxyde und Säuren des Arsens.

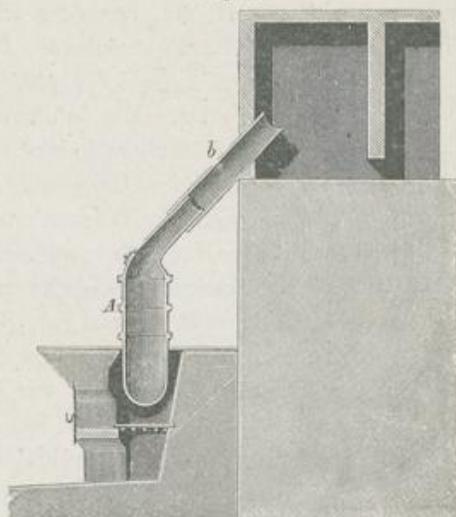
Das Arsen gibt zwei scharf ausgeprägte Oxydationsstufen, denen Säurehydrate entsprechen. Von den letzteren leiten sich, ebenso wie bei der Phosphorsäure, durch Wasserabspaltung anhydridartige Meta- und Pyrosäuren ab.



Arsenitrioxyd, As_2O_3 , Arsenigsäureanhydrid, *Acidum arsenicosum*, weißer Arsenik, kommt in der Natur als Arsenblüte vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsenitrioxydes in langen, bis über 200 m ausgedehnten Kanälen, den sog. Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Oktaedern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwerspat) stark verfälscht.

Als Arznei wird daher in der Regel das „Arsenigsäureanhydrid in Stücken“ verwendet. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 21) gewonnen: In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt; das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, in denen es verdichtet wird und zu einer festen, durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäureanhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modifikation desselben.

Fig. 21.



Die glasige oder amorphe Modifikation, in welcher das Arsenigsäureanhydrid unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist die pharmazeutisch geschätztere, weil sie in Wasser leichter löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählich in die porzellanartige oder kristallinische Modifikation über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Oktaedern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich, daher bei Pharmazeuten weniger beliebt.

Das Arsenigsäureanhydrid bildet also geruchlose, farblose, entweder durchscheinende glasige, oder undurchsichtige porzellanartige Stücke von widerlich süßlichem, zugleich metallischem Geschmack. In Wasser ist es nur wenig und schwierig löslich. 1 Th. löst sich langsam, aber vollständig in 15 Th. siedendem Wasser auf, beim Erkalten der Lösung fällt der größte Teil wieder aus. — Durch Erhitzen mit Kohle (oder auf Kohle) wird es unter Verbreitung widerlich knoblauchartig riechender Dämpfe zu metallischem Arsen reduziert.

Dieses Verhalten ist zu einem einfachen Nachweis des Arsenigsäureanhydrids benützt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäureanhydrid in den engen Teil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 22 gezeichnete Gestalt besitzt, so daß es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Teil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann dem weißen Körnchen, indem man die vorher wagrecht gehaltene Röhre allmählich in senkrechte Lage bringt. — Das Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, passiert das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reduziert, welches sich an den kälteren Teilen des Rohres als brauner, glänzender Arsenspiegel ablagert, wie dies aus beistehender Figur ersichtlich ist. $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$.

Für den tierischen Organismus ist das Arsenigsäureanhydrid (der Arsenik, wie ihn das Volk nennt) schon in sehr kleinen Mengen ein tödliches Gift. Als Gegenmittel gilt frisch gefälltes Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, solange das Gift noch im Magen vorhanden ist.

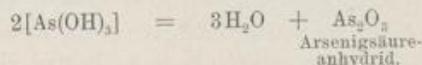
Fig. 22.



Unter dem Namen *Antidotum Arsenici* hatte die Ph. Germ. II. ein, normales Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ enthaltendes Gegenmittel aufgenommen. Dasselbe wird durch Umsetzen von *Liquor Ferri sulfurici oxydati* und *Magnesia usta* mit Hilfe von Wasser bereitet. Die Wirkung des Mittels beruht auf der Bildung von unlöslichem Ferriarsenit AsO_3Fe . Da aber das normale Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ein sehr empfindlicher Körper ist, der schon bei mäßiger Wärme oder bei längerer Aufbewahrung unter Wasserabspaltung in wasserärmere Hydroxyde $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ übergeht, welche nicht die wichtige Eigenschaft besitzen, mit arseniger Säure jene unlösliche Verbindung einzugehen, so sind zur Bereitung des Antidoties die anzuwendenden Substanzen vor dem Zusammenmischen mit Wasser zu verdünnen, bei der Bereitung ist jede Erwärmung auszuschließen und das Antidot für jede Verordnung frisch darzustellen.

Prüfung. Wird das Arsenigsäureanhydrid in 10 Th. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Verdünnen mit 10 Th. Wasser und nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) — Beim Erhitzen soll es ohne Rückstand flüchtig sein (Schwerspat, Gips würden glühbeständig hinterbleiben). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Arsenige Säure, AsO_3H_3 , Arsenigsäurehydrat, orthoarsenige Säure, ist noch nicht isoliert worden, * aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids enthalten. Versucht man, eine solche Lösung einzudampfen, so erhält man niemals das Säurehydrat, sondern stets das Anhydrid As_2O_3 .



Die arsenige Säure AsO_3H_3 ist eine dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise neutrale Salze, wie die Zusammensetzung des arsenigsauren Silbers AsO_3Ag_3 und des arsenigsauren Kupfers $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$ zeigt. Die Salze werden Arsenite genannt.

Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich aber nicht von der orthoarsenigen Säure AsO_3H_3 ab, sondern von der um 1 Mol. H_2O ärmeren metaarsenigen Säure AsO_2H . Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium AsO_2Na und das in der *Fowlerschen Lösung* enthaltene Kaliumarsenit AsO_2K . Die Salze der metaarsenigen Säure heißen „Metaarsenite“.

*Artenisäure: 1) in Wasser 2) in Glycerin 3) in H₂O + H₂SO₄ (hier in gelbem Niederschlag, 4) in Glycerin auf 100°
 3) in Wasser auf 100° 4) in H₂O + H₂SO₄ (hier in gelbem Niederschlag, 5) in Glycerin auf 100°
 6) in Wasser + Na-acetat Lösung + Kakodyloxyd (As₂O₃) auf 100°*

Arsenige Säure.

M19

Silberarsenit, AsO_3Ag_3 , erhält man als gelben Niederschlag durch Umsetzung der löslichen arsenigsäuren Salze mit Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Kupferarsenit, $(AsO_3)_2Cu_3$, wird gewonnen durch Umsetzung von arsenigsäuren Salzen mit Kupfersalzen. Es ist ein schön grüner Niederschlag, der früher unter dem Namen Scheeles Grün als Farbe vielfach verwendet wurde. Gegenwärtig ist die Benützung arsenhaltiger Farben zum Bedrucken von Tapeten und Zeugstoffen, zum Färben von Papier und Wachsstöcken etc. gesetzlich verboten.

*Artenisäure
 1) in Wasser
 2) in Glycerin
 3) in H₂O + H₂SO₄
 4) in Glycerin auf 100°
 5) in Glycerin auf 100°
 6) in Wasser + Na-acetat Lösung + Kakodyloxyd (As₂O₃) auf 100°*

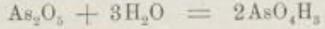
Reaktionen der arsenigen Säure: 1. Silbernitrat gibt mit neutralisierten Lösungen der arsenigen Säure gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. — 2. Schwefelwasserstoff fällt aus Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, gelbes Arsentrisulfid As_2S_3 ; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlensäuren und doppelkohlensäuren Alkalien und Ammoniumkarbonat, ferner in ätzenden Alkalien und in Aetzammoniak. In Salzsäure ist es unlöslich. — 3. Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (s. bei Zinnchlorür) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reduziert, welches bei größeren Mengen sich als braunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine braune Färbung erteilt (Arsennachweis des Arzneibuches), z. B.



4. Erhitzt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid mit der 3—4fachen Menge wasserfreiem Natriumacetat oder Kaliumacetat, so tritt der widerliche Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins) $AsO(CH_3)_3$ auf.

Arsenpentoxyd, As_2O_5 , Arsenensäureanhydrid, *Acidum arsenicum*. Wird erhalten durch Oxydation von Arsenioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weiße Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsenioxyd und Sauerstoff. $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$.

Arsensäure, AsO_4H_3 , entsteht beim Auflösen ihres Anhydrids As_2O_5 in Wasser



und stellt ein kristallinisches Pulver dar, welches leicht zerfließt. Pharmazeutisch von geringer Bedeutung, wird sie ihrer oxydierenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilinfarbstoffe durch das sog. Arsenäureverfahren. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet ebenfalls vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heißen Arseniate.

Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , arsenisaures Silber, wird durch Einwirkung der arsenisauren Salze auf Silbernitrat als rotbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

Pyroarsensäure, $As_2O_5H_4$, entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsenäure auf etwa 180°.

Metaarsensäure, AsO_5H , wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf 206° C. in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

Beim Lösen in Wasser gehen sowohl Metaarsensäure als auch Pyroarsensäure sofort wieder in die Orthoarsensäure über.

Die Arsenäure und ihre Verbindungen sind etwa von gleicher Giftigkeit wie arsenige Säure.

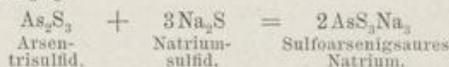
Arsenäure zerfällt mit Ammoniak in Ammoniumarsenat (As₂O₅ + 2NH₃)

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Ebenso wie sich das Arsen mit Sauerstoff vereinigt, so verbindet es sich auch mit Schwefel. Und zwar sind bis jetzt drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt: As_2S_2 Arsendisulfid, As_2S_3 Arsentrisulfid und As_2S_5 Arsenpentasulfid. Diese Schwefelverbindungen sind in Säuren sämtlich unlöslich, dagegen lösen sie sich auf in kohlensauen und in ätzenden Alkalien, sowie in wäßrigen Alkalisulfiden. Mit diesen letzteren geben sie die Salze der Sulfoarsensäuren.

Arsendisulfid, As_2S_2 , Zweifach-Schwefelarsen, kommt natürlich als Realgar, in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter dem Namen Sandarach, Rauschrot und rotes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrote Kristalle mit muscheligen Brüche. — Das künstlich dargestellte Produkt ist wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftig. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benutzt, ferner findet es Anwendung zu Weißfeuer bei optischen Signalen (24 Tl. Salpeter, 7 Tl. Schwefel, 2 Tl. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Aetzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sog. Arsenikessern verzehrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , Dreifach-Schwefelarsen, wird aus freier Säure enthaltenden Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als zitronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Behandeln von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich in der Kälte die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reduziert und diese dann als As_2S_3 gefällt. — In der Natur kommt das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Sublimation von Schwefel mit Arsen-trioxyd (Acidum arsenicosum). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Oelmalerei benutzt, außerdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weißgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (Rhusma Turcorum) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöchtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Alkalisulfiden. Letztere lösen es zu Salzen der sulfoarsenigen Säure AsS_3H_2 .



Die technischen Auripigmentsorten enthalten stets arsenige Säure und sind deshalb stark giftig.

Arsenpentasulfid, As_2S_5 , wird durch Ansäuern von Lösungen der sulfoarsensauren Salze als gelbes Pulver erhalten und stimmt in seinen Eigenschaften mit den beiden vorhergegangenen überein. Durch Fällen saurer Lösungen von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff entsteht es nur unter ganz bestimmten Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in raschem Strome in schwach salzsaure, auf dem Wasserbade erhitzte Lösungen von Arsensäure.

Die Sulfosäuren des Arsens.

Unter anorganischen Sulfosäuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Charakter der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, daß man den Sauerstoff derselben

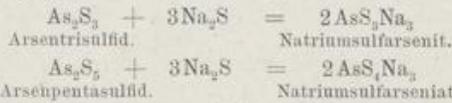
durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoff-
säuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfosäuren, vielmehr ist
die Zahl derselben eine beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft
neben dem Arsen noch bei dem Antimon, Zinn und beim Kohlenstoff
kennen lernen.

Beim Arsen kennen wir analog den beiden Sauerstoffsäuren: Arsenige Säure
und Arsensäure, auch zwei Sulfosäuren: die sulfoarsenige Säure AsS_3H_3 und die
Sulfoarsensäure AsS_4H_3 .

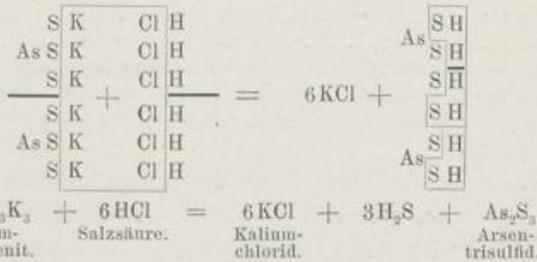
Arsenige Säure AsO_3H_3 ,
Arsensäure AsO_4H_3 ,

Sulfoarsenige Säure AsS_3H_3 ,
Sulfoarsensäure AsS_4H_3 .

Die Sulfosäuren sind im freien Zustande nicht bekannt, dagegen kennt man
wohlcharakterisierte Salze, welche sich von ihnen ableiten lassen. Diejenigen der sulfo-
arsenigen Säure heißen Sulfarsenite, die der Sulfoarsensäure Sulfarseniate. Man
erhält sie durch Auflösen der betreffenden Schwefelverbindungen in wässrigen Lösungen
der Schwefelalkalien, z. B.:



Versucht man, aus den sulfosauren Salzen die freien Säuren durch Zusatz einer
stärkeren Säure abzuscheiden, so zerfallen sie im Momente des Entstehens in Schwefel-
wasserstoff und das zugehörige Sulfid.



Die Sulfosäuren des Arsens sind für den Pharmazeuten mehr in
Hinsicht auf die Reaktion selbst von Interesse, als von praktischer Be-
deutung. Beim Antimon dagegen werden wir auf dieselben noch näher
einzugehen haben.

Reaktionen auf Arsenverbindungen.

Die löslichen Arsenverbindungen werden aus sauren (erwärmten)
Lösungen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid As_2S_3 oder
Arsenpentasulfid As_2S_5 gefällt, welche in Salzsäure unlöslich, dagegen in
Ammoniakflüssigkeit, Ammoniumkarbonat und auch in Alkalisulfiden lös-
lich sind. — Lösliche Arsenverbindungen werden durch naszierenden
Wasserstoff aus saurer Quelle in Arsenwasserstoff übergeführt.

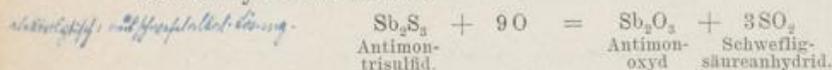
Die unlöslichen Schwefelverbindungen werden entweder nach der
Oxydation durch Salpetersäure oder Schmelzen mit Soda und Salpeter,
wie die löslichen nachgewiesen, oder durch naszierenden Wasserstoff aus
alkalischer Quelle (Zink und Kalilauge) in Arsenwasserstoff übergeführt.

*mit AgNO₃ in verdünnter Lösung, Toluidin, Ammoniak etc. As₂S₃, As₂S₅, As₂S₃, As₂S₅.
Es kommt nur As in verdünnter Lösung vor. As fällt nicht aus, es in HCl.*

Antimon. *3^{te} Sauerstoff.*
Stibium. Sb = 120.

Der metallische Charakter, den wir schon beim Arsen beobachteten, tritt bei diesem Elemente noch mehr hervor. Das Antimon selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall, und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, mehr basischen als sauren Charakter.

Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich als Grauspießglanzerz Sb_2S_3 oder als Weißspießglanzerz Sb_2O_3 vor. Zur Gewinnung des Antimons wird das Grauspießglanzerz zunächst durch Rösten an der Luft in Antimontrioxyd Sb_2O_3 verwandelt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.



Das erhaltene Antimonoxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reduziert. Aus dem Weißspießglanzerz, welches natürlich vorkommendes Sb_2O_3 ist, kann das Metall durch direkte Reduktion mit Kohle gewonnen werden. $Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$.

Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Teil verflüchtigen, zum Teil in die Schlacke übergehen. Am Boden des Tiegels findet sich nach dem Erkalten das reine Antimon, der Regulus Antimonii der Alchemisten.

Das Antimon ist ein bläulich weißes, kristallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spez. Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es spröde und läßt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt gegen 430°C . und destilliert in der Weißglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. Wegen seiner großen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandteil wichtiger Legierungen, z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölfwache gesteigert werden). — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passiert, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von neuem benützt.

Das Antimon besitzt zwei scharf charakterisierte Verbindungsstufen. Seine Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel SbX_3 oder SbX_5 zusammengesetzt. Die ersteren, sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 ableitenden Verbindungen, zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Charakter, die letzteren, vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 derivierenden, besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 herleiten.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , entsteht unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, also durch Zersetzen einer Legierung von Antimon und Zink mittels Säuren.



Es ist ein farbloses, eigentümlich dumpfig riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich ist. Durch starke Abkühlung wurde es in Form von Kristallen erhalten. Entzündet, verbrennt es mit ziemlich weißer Flamme unter Bildung weißer Nebel von Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf diesem ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In ähnlicher Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches letztere sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber $SbAg_3$ besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen).

Der Spiegel bildet sich gewöhnlich an kälteren Stellen und, wenn der Stoff nicht vollständig in Lösung ist, bildet er sich auch an kälteren Stellen.

Gemenge von freiem Wasserstoff mit Antimonwasserstoff werden erhalten durch Reduktion aller Antimonverbindungen durch naszierenden Wasserstoff, und zwar verhalten sich bei diesem Element die Schwefelverbindungen, weil sie in konzentrierten Säuren ziemlich leicht löslich sind, ebenso wie die Sauerstoffverbindungen, können also gleichfalls durch Wasserstoff aus saurer Quelle in Antimonwasserstoff übergeführt werden.

Bei dem so sehr ähnlichen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs ist es natürlich von besonderer Wichtigkeit, charakteristische Unterscheidungen zu kennen, auf Grund deren man Arsen und Antimon so sicher wie möglich auffinden, bezw. identifizieren kann.

Beide liefern, im Marshschen Apparate¹⁾ behandelt, einander sehr ähnliche Flecken oder Spiegel: diese unterscheiden sich aber, bezw. werden erkannt durch nachstehende Reaktionen (siehe S. 124):

Sollen Arsen- und Antimonverbindungen nebeneinander nachgewiesen werden, so macht man am besten Gebrauch von dem verschiedenen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs gegen verdünnte Silbernitratlösung.

Das im Marshschen Apparate erzeugte Gasgemenge wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Arsenwasserstoff fällt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und geht als arsenige Säure in Lösung. Antimonwasserstoff fällt das

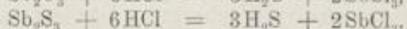
¹⁾ Das Chlorcalciumrohr darf bei Antimonwasserstoff Kalihydratstücke nicht enthalten.

Silbernitrat als schwarzes Antimonsilber $SbAg_3$, bleibt also im Niederschlage. — Man filtriert von einem eventuell entstandenen Niederschlage ab und wäscht diesen sehr gut aus. War Arsen vorhanden, so entsteht in dem durch Ammoniak genau neutralisierten Filtrat ein gelber Niederschlag von AsO_3Ag_3 . Zum Nachweis des Antimons wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag von Antimonsilber $SbAg_3$ mit Weinsäurelösung gekocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein roter Niederschlag von Sb_2S_3 zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

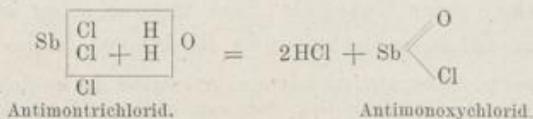
Unterschiede im Verhalten der (auf Porzellan oder im Glasrohr) erhaltenen Flecke oder Spiegel von

Arsen.	Braun, metallisch glänzend.	Leicht löslich in Chlorwasser oder Natrium- hypochlorit. (<i>Liquor Natrii hypochlorosi</i>).	Mit Salpetersäure eingedampft, dann mit Silbernitrat betupft und mit NH_3 genau neutralisiert; gelber oder rotbrauner N. von AsO_3Ag_3 oder AsO_4Ag_3 .	Im H_2S -Strom beim Erwärmen gelbes flüchti- ges As_2S_3 , das von trockenem Salzsäuregas nicht verändert wird.
Antimon.	Schwarz, matt, saftartig.	Darin unlöslich.	Genau wie der Arsenflecken behandelt <u>schwarzer Niederschlag von metall. Silber.</u>	Im H_2S -Strom beim Erwärmen erst orange, dann schwarze, schmelzende Masse (Sb_2S_3); löst sich in trocknem Salz- säuregas und verflüchtigt sich damit.

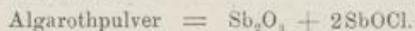
Antimonchlorid, $SbCl_3$, Antimonchlorür, *Butyrum Antimonii*, wird dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.



Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destilliert. Es bildet eine weiche, weiße Masse von fettartigem Habitus, mit stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weißes Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid $SbOCl$ besteht. Seine Entstehung erläutert nachstehende Formel:

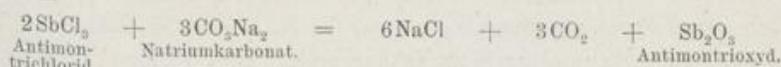


Die Zusammensetzung des Algarothpulvers schwankt indessen in der Praxis deswegen, weil immer wechselnde Mengen von Antimontrioxyd beigemischt sind. Die durchschnittliche Zusammensetzung drückt man daher durch die Formel aus:



Liquor Stibii chlorati ist eine etwa 33%ige Auflösung von Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure. Man erhält sie, indem man das eben besprochene Antimonchlorid (die destillierte Antimonbutter) in 12,5%iger Säure auflöst und mit der gleichen Säure bis zu dem spez. Gewichte 1,35 verdünnt.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlags gewonnen.



Es ist ein weißes Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze bildet, also besonders basischen Charakter zeigt. Leicht löslich ist es in Weinsäure. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber und setzt andererseits aus Jodiden Jod nicht in Freiheit.

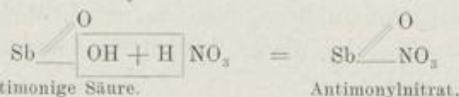
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat SbO_3H_3 (Ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat SbO_2H (Meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.

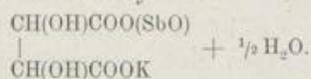


Diese Salze, in welchen das 3wertige Antimonatom 3 Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat $SbO.OH$ ableitenden Verbindungen



vertritt der 1wertige Rest $-Sb=O$ (das Radikal Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den 1wertigen Rest $-Sb=O$ enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



Das Orthohydrat SbO_3H_3 , die Ortho-antimonige Säure, existiert nicht im freien Zustande. Das Metahydrat SbO_2H , die (meta-) antimonige Säure, entsteht beim Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat in der Kälte, geht aber schon beim Kochen unter Wasserabspaltung in Antimontrioxyd Sb_2O_3 über. Die sauren Eigenschaften dieses Körpers sind nur sehr schwacher Natur.

Vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 sich ableitende Verbindungen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimontrichlorid erhalten $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$ ist eine rauchende, ölige

Flüssigkeit. Mit Wasser versetzt, scheidet sie ein weißes Pulver ab, welches aus Antimonsäure SbO_4H_3 besteht.

Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$, entsteht durch Trocknen der Antimonsäure bei 100° . $2\text{SbO}_4\text{H}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Ihr saures Kaliumsalz entsteht durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter. Es hat die Formel $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, da es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell. Beim schwachen Glühen gibt die Pyroantimonsäure Wasser ab und verwandelt sich in:

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , oder Antimonsäureanhydrid, eine gelbliche Masse, die bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff abgibt, übrigens wenig wichtig für uns ist.

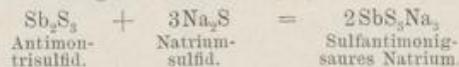
Die der Metaphosphorsäure analog konstituierte Metaantimonsäure SbO_3H ist bekannt, aber für uns wenig wichtig; sie entsteht durch Erhitzen der Antimonsäure oder Pyroantimonsäure auf 200° .

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Den beiden Sauerstoffverbindungen des Antimons, Sb_2O_3 und Sb_2O_5 , entsprechen zwei Schwefelverbindungen: das Antimontrisulfid Sb_2S_3 und Antimonpentasulfid Sb_2S_5 . Beide sind in verdünnten Säuren unlöslich; durch Schwefelalkalien gehen sie unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgetrennt. Vergl. S. 121.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modifikationen, als kristallisiertes und amorphes, bekannt.

Die kristallisierte Modifikation kommt unter dem Namen Grauspießglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modifikation ist ein rotes Pulver, welches durch Fällung aller nach dem Typus SbX_3 zusammengesetzten Antimonverbindungen aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie ist ein Bestandteil des *Kermes mineralis*. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in konzentrierten dagegen, z. B. in konzentrierter Salzsäure, löslich. In einfachen Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfo-antimonigen Säure SbS_3H_3 .



Beim Erhitzen schmilzt die rote Modifikation und geht in die schwarze, kristallisierte über.

Stibium sulfuratum nigrum wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspießglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Prozeß

$\text{Sb} = 125$
 $\text{S} = 32$
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 250 + 96 = 346$
 $\text{Na} = 23$
 $\text{S} = 32$
 $\text{Na}_2\text{S} = 46 + 32 = 78$
 $2 \times 78 = 156$
 $346 - 156 = 190$
 SbS_3Na_3

Sauerstoff wird
 und Antimonerz
 durch Saigerung
 gewonnen.
 (S. 121)
 Antimonerz
 Sb_2S_3 wird mit
 H_2S in verdünnter
 Salzsäure gelöst
 und gelbes Pulver
 SbS_3H_3

beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, daß man in geeigneten Oefen die Grauspießglanzerze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fließt ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandteile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig kristallinischen Massen, welche beim Anstrich bläulichschwarz abfärben, oder als bläulichschwarzes, kristallinisches Pulver, welches gleichfalls bläulichschwarz abfärbt. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch Schwefelarsen mehr oder weniger verunreinigt; aus diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen nicht verwendet werden. Dagegen ist ihre Benutzung für die Veterinärpraxis zulässig. Zur Beseitigung des Arsensulfids wird das gepulverte und geschlämmte Antimonsulfid längere Zeit mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer (3 Tl. amorpher Phosphor, 3 Tl. Schwefelantimon, 1 Tl. arabisches Gummi) und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium) ist die größte Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sind sorgfältig zu vermeiden. Siehe S. 63 und 71.

Antimon mit Antimonit 2 Tl. in Sulf antimonit

Prüfung. 2 g. gepulvertes Schwefelantimon sollen sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,02 g (= 1,0%) betragenden Rückstandes auflösen. (Schwefelarsen, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist, aber auch Sand.)

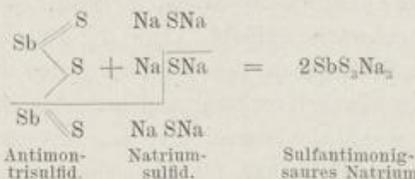
Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , *Stibium sulfuratum aurantiacum*, Goldschwefel.

Zur Darstellung werden 70 Tl. kristallisierte Soda mit 250 Tl. heissem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 Tl. frisch gebrannter, und mit 80 Tl. Wasser abgelöschter Kalk, ferner 36 Tl. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 Tl. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, läßt man erkalten, filtriert die Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand nochmals mit 150 Tl. Wasser aus und konzentriert die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhäutchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle (des sog. Schlippeschen Salzes) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. — 24 Tl. dieser Kristalle werden alsdann in 100 Tl. destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung wird mit 600 Tl. destilliertem Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Tl. Schwefelsäure und 200 Tl. destilliertem Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Dekantieren und hierauf auf einem Filter oder Tuche so lange mit destilliertem Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit Schwefelsäure nicht mehr enthält, preßt ihn dann zwischen Filtrierpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° C. möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

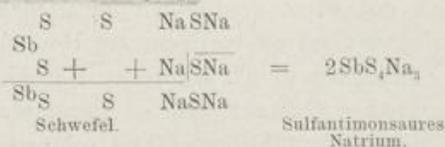
Beim Kochen von Aetzkalk (Calciumhydroxyd) und Soda entstehen unlösliches Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd.



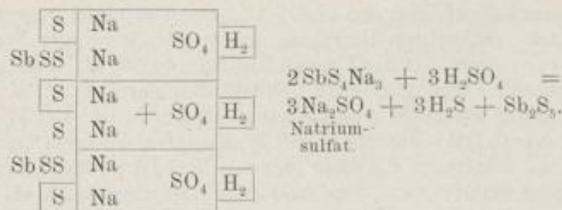
Man könnte daher ebensogut direkt Natronlauge anwenden, der Billigkeit wegen aber wird ein Gemenge von Soda und Aetzkalk vorgezogen. — Wird nun die wäßrige Natronlauge mit Schwefel erhitzt, so bildet sich neben anderen hier nebensächlichen Schwefelverbindungen vorzugsweise Natriumsulfid Na_2S (s. S. 72). Dieses würde das vorhandene Schwefelantimon zu sulfantimonigsaurem Natrium SbS_2Na_3 auflösen:



da aber gleichzeitig ein Ueberschuss von freiem Schwefel vorhanden ist, so bildet sich dadurch, daß dieser gleichfalls in Reaktion tritt, nicht dieses Salz, sondern das sulfantimonsaure Natrium SbS_4Na_3 .



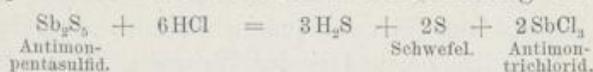
Das sulfantimonsaure Natrium, welches nach seinem Entdecker *Schlippe* den Namen *Schlippesches Salz* erhalten hat und in grossen farblosen Tetraedern von der Zusammensetzung $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit ganz verdünnter Natronlauge gewaschen. — Die im Schwefelantimon fast nie fehlenden Schwefelverbindungen des Arsens werden bei der Darstellung in gleichfalls lösliches sulfarsensaures Natrium AsS_4Na_3 umgewandelt, welches seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. — Hierauf wird das Schlippesche Salz, da es schon durch die Kohlensäure der Luft sich zersetzt, ohne Aufenthalt in Wasser gelöst und in die, wie angegeben, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man sollte erwarten, dass bei Einwirkung einer Säure auf das sulfantimonsaure Natrium sich die freie Sulfantimonsäure SbS_4H_3 abscheiden würde; dieselbe aber ist in freiem Zustande bisher nicht bekannt, zerfällt vielmehr im Augenblicke des Entstehens in Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Schwefelwasserstoff.



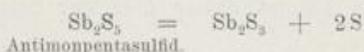
Sobald der erhaltene Niederschlag gehörig ausgewaschen ist, wird er durch Pressen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und in dünnen Schichten bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte möglichst schnell getrocknet, andernfalls findet durch den Sauerstoff der Luft Oxydation desselben statt und man erhält infolge Bildung von Schwefelsäure ein stark sauer reagierendes Präparat.

Der Goldschwefel ist ein lebhaft rotes, stark abfärbendes, in reinem Zustande geruchloses Pulver, welches in Wasser und stark verdünnten, kalten Säuren unlöslich ist. In konzentrierten Säuren, z. B. in der offizi-

nellen Salzsäure, löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



Er löst sich ferner in ätzenden Alkalien und in Schwefelalkalien, sowie in der etwa 200fachen Menge Ammoniakflüssigkeit auf. Von Ammoniumkarbonat wird er nicht gelöst. (Unterschied von den Arsensulfiden.) Unter dem Einfluß von Luft und Licht wird er unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 und Schwefelsäure leicht oxydiert (siehe vorher) und reagiert dann stark sauer. Er ist deshalb möglichst gut ausgetrocknet in gut schließenden Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Beim Erhitzen (im Reagenrohr) spaltet er sich in leicht flüchtigen Schwefel, welcher sich an den kälteren Teilen des Glases als gelbes Sublimat absetzt, und in leicht schmelzendes schwarzes Schwefelantimon Sb_2S_3 , welches nach dem Erkalten zu einer schwarzen, strahlig kristallinischen Masse erstarrt.



Prüfung. Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser durchgeschüttelt, so soll das Filtrat davon durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt, aber nicht gebräunt werden. (Salzsäure = weiße Trübung, Schwefelalkalien = braune Färbung.) — Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben (weiße Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an.) — Man läßt 0,5 g Goldschwefel mit 5 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumkarbonat unter wiederholtem Umschütteln zwei Minuten lang bei 50—60° stehen und filtriert alsdann ab. Aus dem Filtrat soll nach dem Uebersättigen mit Salzsäure innerhalb 6 Stunden eine gelbe, flockige Ausscheidung nicht entstehen. Die gelbe Ausscheidung würde aus Arsentrisulfid bestehen. Das Arsen ist im Goldschwefel, wenn überhaupt, dann als Arsensulfid zugegen. Dieses wird von Ammoniumkarbonat gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt.

Reaktionen auf Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rotes Schwefelantimon, das in konzentrierter Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Antimonsalze geben auf Zusatz von viel Wasser meist weiße Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von Wismutsalzen.) Ueber den Nachweis im Marshschen Apparat vergl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

Bor.

Boron. B = 11.

Das Bor kommt in der Natur entweder als freie Borsäure B(OH)_3 oder in Form von Boraten, d. h. borsaurigen Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. Tinkal oder Borax $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, Borocalcit $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ und Boracit $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$. Die

wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toskana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und Steiermark. Kleine Mengen von Borverbindungen kommen auch im Pflanzenreiche vor, z. B. im Hopfen und in der Weinrebe. Das elementare Bor ist in zwei allotropen Modifikationen, nämlich im amorphen und im kristallisierten Zustande bekannt.

Das amorphe Bor wird durch Reduktion von Bortrioxyd B_2O_3 mit metallischem Magnesium erhalten $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + B_2$; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, wieder zu Bortrioxyd B_2O_3 verbrennt. — Das kristallisierte Bor wird durch Schmelzen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Kristalle von großer Härte und starker Lichtbrechung. Man pflegt dieselben daher als Bor-Diamanten zu bezeichnen. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modifikation im Gegensatze zu der amorphen beständig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bor unzweifelhaft ein Nichtmetall; seiner Dreiwertigkeit wegen würde es am besten in die Stickstoffgruppe passen, indessen besitzt es mit den Gliedern dieser Gruppe nur wenig Gemeinsames. Es ist daher hier der Stickstoffgruppe angehängt worden.

Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3 , ist bisher nur mit freiem Wasserstoff gemengt erhalten worden.

Die Halogenderivate des Bors BCl_3 , BBr_3 , BJ_3 entstehen durch direkte Vereinigung von Bor mit den Halogenen; sie entbehren für uns der Wichtigkeit.

Borsäure, $B(OH)_3$, Orthoborsäure, *Acidum boricum*. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toskanas, entströmen dem Erdboden siedend heiße Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen genannt) kondensieren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche Lagoni heißen. Das etwa 2% Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleifannen mit Hilfe der den Soffioni entströmenden Wärme konzentriert, bis Borsäure auszukristallisieren beginnt. Dieselbe wird gesammelt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den pharmazeutischen Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man 10 Tl. Borax in 30 Tl. kochendem Wasser und setzt 11 Tl. reiner officineller Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden abgepresst und durch nochmaliges Umkristallisieren gereinigt. Fig. 23.

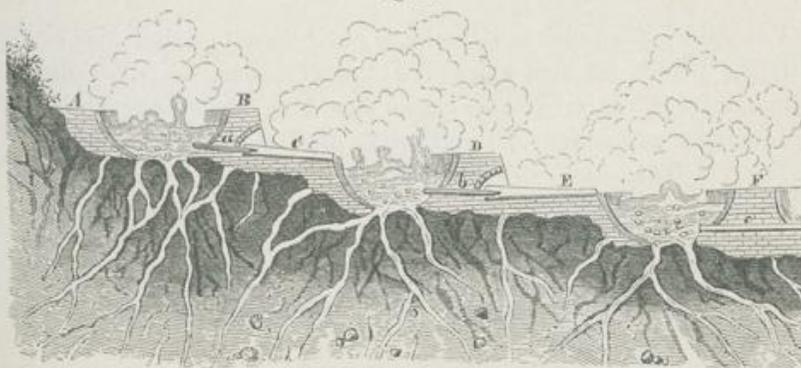
Die Borsäure bildet große, farblose, glänzende Schuppen, die beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anzufühlen sind. Sie ist in etwa

25 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 Tl. siedenden Wassers löslich. Ferner löst sie sich in 15 Tl. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich. — Eine gesättigte Lösung der Borsäure in Glycerin von gallertartiger Konsistenz wird mit dem Namen Borsäureglycerin bezeichnet.

Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure unter Wasserabgabe und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse = Bortrioxyd B_2O_3 . Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig, am leichtesten flüchtig aber mit den Dämpfen des Methylalkohols. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens Borsäure mit sich führen.

Charakteristisch für die Borsäure ist der Umstand, daß sie in salzsaurer Lösung den gelben Curcumafarbstoff in Braunrot verwandelt. Versetzt man eine wäßrige Borsäurelösung mit etwas Salzsäure, befeuchtet

Fig. 23.



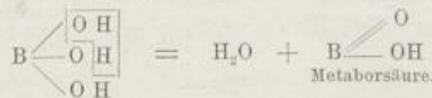
mit dieser Mischung Curcumapapier und läßt es trocknen, so färben sich die befeuchteten Stellen braunrot. Durch Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit geht das Braunrot in ein schmutziges Grünschwarz über. Ferner brennen sowohl die Lösung in Methylalkohol oder in Aethylalkohol wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grünesäumter Flamme. Die letztere Lösung muß dabei durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, daß sich flüchtige Aether der Borsäure bilden (Borsäure-Methyläther, Borsäure-Aethyläther, Borsäure-Glycerinäther), welche mit grüner Flamme verbrennen. Die Borsäure ist eine verhältnismäßig schwache Säure; sie rötet z. B. den Lackmusfarbstoff nur schwach. Bei Gegenwart von Glycerin tritt aber der saure Charakter der Borsäure so deutlich zu Tage, daß sie z. B. bei Gegenwart von hinreichenden Mengen Glycerin durch ätzende Alkalien (Phenolphthalein als Indikator) maßanalytisch bestimmt werden kann. Die Borsäure verhält sich alsdann wie eine einbasische Säure. — Löst man also 1,0 g Borsäure in etwa 50 ccm Wasser, fügt 50 ccm

Glyzerin und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, so sind 16,1 ccm Normalnatronlauge bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich.

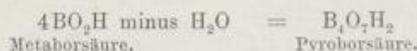
Prüfung. Die 2%ige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert werden; 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wäßrigen Lösung (1 = 50) sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Wohlcharakterisierte, von der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sich ableitende Salze sind so gut wie gar nicht (Magnesiumborat ausgenommen) bekannt.

Auf $100^\circ C$. erwärmt, geht die Borsäure unter intramolekularer Wasserabspaltung über in Metaborsäure BO_2H .



Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, welche jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf $140^\circ C$. erhitzt, so lagern sich 4 Moleküle unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetraborsäure $B_4O_7H_2$.



Von dieser Säure leiten sich die bekannteren borsäuren Salze ab, welche durch Neutralisieren der Borsäure mit Basen erhalten werden. Das wichtigste ist:

Natriumpyroborat, $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$, **Borax, Natrium boracicum**. Kommt natürlich unter dem Namen Tinkal vor und wird entweder durch Reinigung dieses Naturproduktes oder durch Sättigen der toskanischen Borsäure mit Natriumkarbonat gewonnen. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert der Borax mit 10 Mol. H_2O in großen, durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Er ist in etwa 17 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 Tl. siedenden Wassers löslich. In Glyzerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wäßrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rotes Lackmuspapier; selbst nach dem Ansäuern mit Salzsäure bräunt sie Curcumpapier (vergl. S. 131). Der Borax färbt die Weingeistflamme an und färbt sich nicht grün, die Färbung tritt aber sofort hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläut er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme).

$4H_2BO_3 + Na_2CO_3$
 $Na_2B_4O_7 + 6H_2O$
 $+ Na_2O$

schließlich schmilzt er zu einem farblosen Glase, welches von vielen Metalloxyden charakteristisch gefärbt wird, z. B. von CuO blau, Cr_2O_3 grün, CoO blau, MnO violett.

Prüfung. Die 2%ige wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie unter Borsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Erden, z. B. Kalk) verändert werden. Beim Ansäuern mit Salpetersäure soll sie nicht aufbrausen (kohlen-saure Salze, z. B. Soda), und diese Lösung darf auf Zusatz von Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) nicht mehr als opalisierend getrübt werden, also nur geringe Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. 50 ccm der gleichen wässrigen Lösung sollen nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Die Borsäure und ihre Salze finden medizinische Anwendung ihrer konservierenden (fäulniswidrigen) Eigenschaften wegen. Beispielsweise ist der Borax ein Bestandteil der *Tinctura Rhei aquosa*, um deren Haltbarkeit zu erhöhen. — In der Technik dient die Borsäure zur Herstellung von Straß (zu künstlichen Edelsteinen), zur Fabrikation von Emailen und Glasuren, als Flußmittel zur Gewinnung mancher Metalle. Borax wird von den Klempnern beim Löten als Flußmittel benutzt, weil er, bei Rotglut geschmolzen, Metalloxyde auflöst; in der Papierfabrikation und in der Appretur dient er zum Auflösen von Kasein.

Die Kohlenstoffgruppe.

Zu dieser Gruppe pflegt man den Kohlenstoff und das Silizium zu rechnen. Beide Elemente geben Sauerstoffverbindungen von entschieden saurem Charakter, z. B. CO_2 Kohlensäureanhydrid, SiO_2 Kieselsäureanhydrid. Die Hydrate derselben, die Kohlensäure und die Kieselsäure, sind wahre Säuren, denn ihr Wasserstoff ist leicht durch Metalle vertretbar.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande als Diamant und Graphit vor. Ferner ist er ein wesentlicher Bestandteil aller dem Tier- und Pflanzenreich entstammenden, sog. organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandteil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Oelen und Pecharten: Petroleum, Ozokerit, Asphalt enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäureanhydrid einen zwar geringen, aber regelmäßigen Bestandteil der atmosphärischen Luft (siehe S. 90), und kommt außerdem in der Erdrinde in Form von kohlensauren Salzen, z. B. als Kreide, Marmor, Magnesit, Dolomit vor.

In freiem Zustande tritt der Kohlenstoff in verschiedenen Gestalten

auf, welche sich auf folgende drei allotrope Modifikationen zurückführen lassen: Diamant, Graphit, amorphe Kohle. In allen drei Modifikationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise selbst bei den heute erreichbaren Hitzegraden von ca. 4000°C . (im elektrischen Flammenbogen) nur mäßig verflüchtigt werden kann. Bei der Verbrennung geben alle drei Modifikationen als Endprodukt Kohlensäureanhydrid.

a) Diamant wird im Ural, in Ostindien, Australien, Südafrika und Brasilien gefunden. Er ist im farblosen Zustande reiner, kristallisierter Kohlenstoff, die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden gelöst. Er kristallisiert im regulären System in den Formen des Rhombendodekaeders und ist im reinen Zustande durchsichtig, wasserhell und farblos, doch gibt es auch gelbe, grüne, blaue, rote und schwarze Diamanten. Sein spez. Gewicht ist = 3,5. Die Elektrizität leitet er nicht. Neben dem kristallisierten Bor ist er der härteste unter den bekannten Körpern und fast unerschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäureanhydrid CO_2 . Der Diamant zeichnet sich durch ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen aus.

Der Diamant ist seiner Härte und seines Lichtbrechungsvermögens wegen sehr geschätzt. Seinen höchsten Glanz erhält er aber erst durch Schleifen mit Diamantpulver oder „Demantbord“. (Bedeutendste Schleifereien in Amsterdam.) Seine Klarheit und Farblosigkeit heißen sein „Wasser“, sein Farbenspiel sein „Feuer“. Die besten Exemplare werden zu Schmucksachen verarbeitet, die minderwertigen und der Abfall zu Glaserdiamanten und zu Demantbord, die schwarzen auch vielfach zum Durchbohren von Felsen in eigens konstruierten Bohrern angewendet.

Die Versuche, den Diamant künstlich herzustellen, haben bisher zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt. Durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und Erstarrenlassen unter Druck hat Moissan zwar Kristallflittern von den physikalischen Eigenschaften des Diamants erhalten, doch waren diese sehr winzig, schwarz und ausserdem enthielten sie noch erhebliche Mengen von Silizium.

b) Graphit, Reissblei, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, kristallinische Massen, welche stark abfärben. Er kommt in Böhmen, Bayern, Spanien, Sibirien, Cumberland und anderwärts vor. Sein spec. Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Elektrizität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff außerordentlich schwierig und gilt bei Temperaturen von 2000°C . als unerschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, welche hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Ton gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Ueberziehen von gewissen (Blancards Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gusseisen mit Kohle und erteilt ersterem das bekannte graue glänzende Aussehen. Technisch wird Graphit zur Zeit dargestellt (an den Niagarafällen) durch Zersetzen von Siliziumkarbid (Carborundum) SiC mittels hoher Hitze (4000°), wodurch Silizium verflüchtigt wird, der Kohlenstoff aber als Graphit zurückbleibt. Durch ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wird Graphit leicht zu Kohlensäure verbrannt.

c) Amorpher Kohlenstoff hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande (als „Kohle“) bei der Erhitzung vieler organischen Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluss. Die Kohle enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und außer diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spez. Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im allgemeinen ist der amorphe Kohlenstoff, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektrizität; dichte kompakte Kohlensorten, z. B. die sog. Retortenkohle, leiten die Elektrizität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsenschen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmaterials unterscheidet man

spez. Gew.
3,5

spez. Gew.
2,4

spez. Gew.
1,6

spez. Gew.
1,6

spez. Gew.
1,6

verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Ruß, Koks, Holzkohle und Tierkohle besprochen werden sollen.

Ruß, *Fuligo*, ist der reinste amorphe Kohlenstoff. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Kampfer oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von (chinesischer) Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruß durch Verbrennen von Kienholz. Große Mengen werden auch durch Brennen von Naphthalin und Teer in den Rußbrennereien fabriziert. Die rohen Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Anwendung in bedeutenden Mengen zu Buchdrucker-schwärze, Lacken, Stiefelwächse und als Anstrichfarbe.

Koks sind kleinblasige, graue, metallglänzende Massen, welche durch Erhitzen von Steinkohlen bei Luftabschluss (in Retorten) erhalten werden. Sie brennen schwieriger an wie Steinkohlen und erfordern zum Weiterbrennen auch größeren „Zug“ als diese. Dafür geben sie auch stärkere Hitze und verbrennen ohne Rauch. Eine bedeutende Rolle spielen die Koks beim Hüttenbetrieb, bei dem man sie zum Reduzieren der Erze benützt. Sie haben hier manche Vorzüge vor den Steinkohlen, z. B. enthalten sie keinen Schwefel, können also auch die Kessel und Oefen nicht durch Bildung von Schwefelverbindungen schädigen. — Die bei der Leuchtgasfabrikation erhaltenen Koks eignen sich nicht zum Reduzieren der Erze, sie werden als Brennmaterial verbraucht.

Als Gaskohle oder Retortenkohle bezeichnet man den in den Gasretorten sich ablagernden graphitartigen Belag.

Holzkohle wird durch Verkohlung von Hölzern jeder Art in Meilern oder Retorten dargestellt. Die in Meilern erhaltene ist die geschätztere, weil lockerere und porösere. Für die vorzüglichste gilt die Kohle des Lindenholzes, indessen liefern auch andere weiche Holzarten ebenso brauchbare Kohle. Holzkohle, welche für pharmazeutische Zwecke benutzt wird, muß durch Auswaschen mit Salzsäure möglichst von Aschebestandteilen befreit und schließlich nochmals gut ausgeglüht werden. — Die Holzkohle hat die Eigenschaft, besonders wenn sie vorher frisch ausgeglüht wurde, Gase, sowie färbende, riechende und schmeckende Substanzen an ihrer Oberfläche zu verdichten. Sie wird daher vielfach zum Entfärben benutzt. Indessen kann man sie bei Substanzen, deren Geruch und Geschmack man erhalten will, z. B. Likören, Parfums etc., nicht anwenden. Von Wichtigkeit sind auch die antiseptischen Eigenschaften der Kohle, die ihren Gebrauch als Zahnpulver veranlaßt haben. Die Hauptanwendung findet die Holzkohle zur Herstellung von schwarzem Schiesspulver.

Tierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluss. Sie enthält fein verteilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, ausserdem noch große Mengen (bis 80%) Calciumphosphat, ferner Stickstoffverbindungen. Der zum pharmazeutischen Gebrauch bestimmten Tierkohle entzieht man das Calciumphosphat mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluß. Die Tierkohle ist ganz besonders ausgezeichnet durch das Vermögen, färbende und riechende Substanzen aufzunehmen. Sie wird in sehr großen Mengen zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum*, *Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwächse ebenfalls in großen Quantitäten verbraucht.

Fossile Kohlen. Im Anschluß an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sog. fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandteil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangieren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit.

Torf ist das Produkt freiwilliger Zersetzung von Vegetabilien. Vorzugsweise sind es sumpfbeflechte Pflanzen, namentlich *Hypnum*- und *Sphagnum*-Arten, welche die Torfbildung veranlassen. (*Sphagnum* das Torfmoos.) Der Torf gehört der gegenwärtigen Periode an, und noch heutzutage findet unter günstigen Bedingungen Torfbildung statt.

Man benutzt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur

Holzkohle:
verarbeitet auf
ihre Bestandteile
Säure!

Tierkohle:
Entfärbung

Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin; ferner ist er an Stelle von Stroh zu „Streu“ empfohlen worden (Torfstreu).

Braunkohlen sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien (Holz) entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Struktur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzierung nicht mehr nachzuweisen. Eine geschätzte Braunkohlenart ist der „Jaget“, „Gagat“ oder „Jet“, aus welchem die bekannten und beliebten Jetschmuckgegenstände fabriziert werden.

Die Braunkohlen sind ein geschätztes Brennmaterial (auch als Briketts). Große Mengen werden der trockenen Destillation unterworfen behufs Gewinnung von Paraffin, Solaröl, Photogen; auch Bernsteinsäure wird unter den Produkten dieser Destillation gewonnen. (Bedeutende Anlagen dieser Art in der Gegend von Halle.)

Steinkohlen gehören zu den wichtigsten Naturprodukten, die bisher in der Erdrinde gefunden wurden. Sie sind die Reste einer längst vergangenen Vegetationsperiode und entstammen vorzugsweise Pflanzen aus der Klasse der Baumfarne, deren Stämme, in mächtigen Schichten übereinander gelagert, sich im Verlaufe der Zeit allmählich zu dem umgewandelt haben, was wir Steinkohle nennen. Die Steinkohlen sind älter als die Braunkohlen, daher in ihrer Zersetzung weiter vorgeschritten. Nur ausnahmsweise läßt sich bei ihnen eine gewisse Struktur nachweisen. Die bekanntesten und wichtigsten Lager in Deutschland sind diejenigen in Sachsen, Saarbrücken, Schlesien, Westfalen. England besitzt gleichfalls bedeutende Steinkohlenlager.

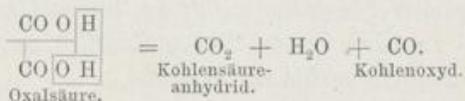
Anthrazit ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98%). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Leitfadens sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine außerordentlich große, und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin schwierigeres als dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher Brauch geworden, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Kapitel unter dem Namen „organische Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu müssen glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe maßgebend, welche in der Einleitung zu dem Kapitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Einteilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, und zwar aus praktischen Gründen, beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäß empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas komplizierteren Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfach konstituierte Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntnis das Verständnis mancher Verbindungen der im folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind namentlich: das Kohlenoxyd CO , das Kohlendioxyd CO_2 , die Kohlensäure

CO_2H_2 , der Schwefelkohlenstoff CS_2 und die Cyanwasserstoff-
säure HCN .

Kohlenoxyd, CO . Entsteht durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, ferner durch Einwirkung glühenden Kohlenstoffs auf Kohlensäureanhydrid. 1) $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$. 2) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Oefen, wenn bei dem Verbrennungsprozeß durch vorzeitiges Schließen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. In diesem Falle wird nämlich die als Verbrennungsprodukt auftretende Kohlensäure von den vorhandenen glühenden Kohlen nach Reaktion 2 zu Kohlenoxyd reduziert. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.

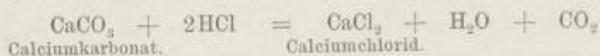


Zur Entfernung des Kohlensäureanhydrids leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid CO_2 verbrennt. In chemischer Hinsicht ist es ein Reduktionsmittel, indem es die Neigung hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in CO_2 überzugehen. Eingeatmet wirkt es intensiv giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt und mit dem Hämoglobin eine Verbindung eingeht (Kohlenoxydhämoglobin). Gegenmittel: Einatmung frischer Luft.

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Wertigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung $=\text{C}=\text{O}$ hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten. — Wir rechnen daher das Kohlenoxyd zu den ungesättigten Verbindungen; vergl. S. 19 und 99.

Kohlendioxyd, CO_2 , Kohlensäureanhydrid, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04 Volumprozent enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwassern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direkt der Erde, z. B. in der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. Natürliche Ausströmungen des Kohlensäuregases heißen „Mofetten“. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als Calciumkarbonat (Marmor, Kreide, Kalkstein) und als Magnesiumkarbonat (Magnesit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Produkt des tierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeatmet). S. S. 91.

In der Technik wird es meist dargestellt durch Verbrennen von Koks; im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlen-sauren Salzen mit Säuren (Marmor oder Kreide + Salzsäure, oder Magnesit + Schwefelsäure).



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spez. Gewicht, auf Luft bezogen, ist = 1,529. 1 Liter wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck = 1,9712 g. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „flüssiger Kohlensäure“. (Oberhalb + 31° C. findet aber eine Verflüssigung bei noch so großer Steigerung des Druckes nicht mehr statt.) Die flüssige Kohlensäure erzeugt beim Verdampfen so große Temperaturerniedrigung, daß der unverdampft zurückbleibende Rest schließlich zu fester Kohlensäure, einer weißen, schneeartigen Masse erstarrt.

Durch Verdampfung flüssigen oder festen Kohlensäureanhydrids wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht. Durch Einwirkung fester Kohlensäure kann beispielsweise Quecksilber in festen, hämmerebaren Zustand übergeführt werden. — Die flüssige Kohlensäure wird ihrer hohen Dampfspannung (hohen Dampftension) wegen auch als motorische Kraftquelle benützt (z. B. in Torpedos, Bierdruckapparaten etc.).

In Wasser ist das Kohlensäuregas ziemlich löslich; es ist in allen Quellwassern in gelöster Form enthalten und erteilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heißen Sauerlinge. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° C. sein gleiches Volumen von Kohlensäuregas und bei 0° C. löst es 1,79 Vol. — 1 Vol. Wasser von 14° C. löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Vol., bei 3 Atmosphären Druck 3 Vol. Kohlensäuregas u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absorbierte Anteil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Schäumen unserer kohlen-säurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

Das Kohlensäureanhydrid erhält im Sprachgebrauch sehr häufig den Namen Kohlensäure. Tatsächlich ist diese Bezeichnung unrichtig. Es ist ein Oxyd des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trockenem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaktion, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlensäure in wässriger Lösung wird blaues Lackmuspapier gerötet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein); dies

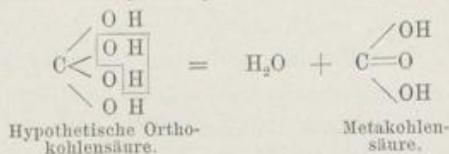
Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die wäßrige Lösung das Kohlensäurehydrat CO_2H_2 enthält.

Das Kohlensäureanhydrid unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Tiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in spezifisch giftigen Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids selbst, sondern darin, daß der zum Verbrennen, zum Lebensprozeß notwendige Sauerstoff fehlt.

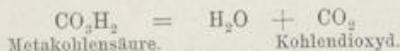
Reaktion. Das Kohlensäureanhydrid wird daran erkannt, daß es, in klares Kalk- oder Barytwasser eingeleitet, einen weißen Niederschlag von Calciumkarbonat bezw. Baryumkarbonat erzeugt.

Kohlensäurehydrat, CO_2H_2 , *Acidum carbonicum*. Wenn, wie in der Einleitung gesagt wurde, Säuren durch Sättigung der Metalloide mit der Hydroxylgruppe — OH entstehen, so müßte die normale Säure des Kohlenstoffs die Formel $\text{C}(\text{OH})_4$ oder CO_4H_4 besitzen. Diese Säure, die Orthokohlensäure, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt, indessen sind in der organischen Chemie Verbindungen bekannt, welche sich unzweifelhaft von diesem Körper ableiten. Derivate dieser Säure aus der unorganischen Chemie sind nicht bekannt.

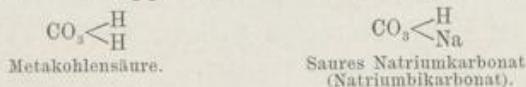
Die gewöhnlichen kohlensauren Verbindungen leiten sich her von der Metakohlensäure CO_2H_2 , welche man sich aus der Orthokohlensäure CO_4H_4 durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken kann.



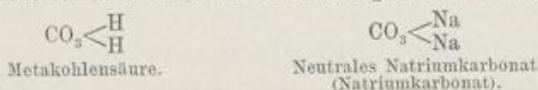
Auch die Metakohlensäure ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es wird aber gegenwärtig angenommen, daß sie in der wäßrigen Lösung des Kohlensäureanhydrids enthalten sei. Bei allen Versuchen, die freie Säure zu gewinnen, spaltet sie sich in das Anhydrid und Wasser.



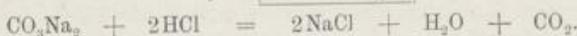
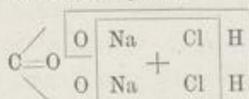
Die Kohlensäure bildet eine große Anzahl von Salzen, welche Karbonate genannt werden, und zwar ist sie eine zweibasische Säure; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren gibt sie durch nur teilweise Ersetzung des Wasserstoffs mit Metall saure Salze. Dieselben heißen saure kohlensaure oder doppelkohlensaure Salze, auch Bikarbonate.



Durch Vertretung beider Wasserstoffatome mittels Metall werden die neutralen Salze erhalten, welche schlechthin auch Karbonate genannt werden.



Versucht man durch Einwirkung einer stärkeren Säure das Kohlensäurehydrat aus einem seiner Salze in Freiheit zu setzen, so zerfällt dasselbe im Momente des Entstehens in Wasser und Kohlensäureanhydrid.



Auf dieses Verhalten des Kohlensäurehydrates sind zurückzuführen: die Darstellung des Kohlensäureanhydrides aus kohlensauren Salzen durch Einwirkung von Säuren, ferner die Bereitung der Saturationen und der Gebrauch der Brausepulver.

Den eben besprochenen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs entsprechen analoge Schwefelverbindungen, welche zum Teil auch bekannt sind.

Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum*. Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd CO_2 , durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerlichen Geruch. Zur Entfernung der Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destilliert.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Spez. Gewicht 1,272, Siedepunkt 46°C . Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$. Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodieren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, gelben Phosphor, Fette, Oele, Kautschuk, Harze und erfährt daher in der Technik eine weitverbreitete Anwendung, z. B. zur Extraktion von Fetten und Oelen aus Knochen und Samen. Eingeatmet wirkt er entschieden schädlich; für kleinere Tiere ist er ein tödliches Gift und wird daher seit einigen Jahren anscheinend mit Erfolg zum Vertilgen der Reblaus (*Phylloxera devastatrix*) benützt, entweder in freiem Zustande oder in Form von xanthogensaurem Kalium, welches sich im Erdboden allmählich in Schwefelkohlenstoff umsetzt.

Das xanthogensaure Kalium $\text{CS}_2\text{K} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht, wenn man eine Lösung von 10 Th. festem Aetzkali in 30 Th. Alkohol mit 15 Th. Schwefelkohlenstoff mischt, als gelber, schön kristallisierter Körper von durchdringendem Geruch.

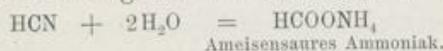
Cyanwasserstoffsäure, CNH , Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*, *Acidum cyanatum*. Ihren Namen hat diese Säure daher er-

halten, weil man sie auffasste als eine Verbindung von Wasserstoff mit der Cyangruppe (Radikal) $-\text{C}\equiv\text{N}$. Die Formel für die Cyanwasserstoffsäure ist daher $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Bisweilen aber wird sie, weil man für das Radikal $-\text{C}\equiv\text{N}$ auch das Symbol Cy setzt, auch HCy geschrieben.

Die Blausäure kommt in den bitteren Mandeln in Form eines Glykosides¹⁾, des Amygdalins, vor. Dieses zerfällt unter dem Einflusse von verdünnten Säuren oder Fermenten (ein solches ist die in den bitteren Mandeln gleichfalls enthaltene eiweißartige Substanz, „das Emulsin“) in Zucker, Bittermandelöl (Benzaldehyd) und Blausäure. Es ist dies der Vorgang, der sich bei Darstellung der *Aqua Amygdalarum amararum* abspielt. Das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin wird beim Einmischen des Mandelpulvers mit Wasser von dem gleichfalls anwesenden fermentartigen Emulsin, wie oben angegeben, zerlegt. Bei der Destillation gehen Blausäure und das Bittermandelöl als flüchtige Substanzen mit den Wasserdämpfen über, während der Rückstand im wesentlichen aus ausgelaugter Zellulose besteht, welche unter dem Namen „Mandelkleie“, *Furfur Amygdalarum*, Verwendung findet.

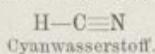
Die Aqua Amygdalarum amararum ist also im wesentlichen eine Auflösung von ätherischem Bittermandelöl und Blausäure und soll von letzterer 0,1% enthalten. — Eine verdünnte wäßrige Lösung der Blausäure wird erhalten durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyanium, Kalium ferrocyanatum) mit verdünnter Schwefelsäure. Ueber die Darstellung von Cyaniden aus dem Luftstickstoff vergl. unter Calciumkarbid.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche sich leicht zersetzt und furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegengmittel: frische Luft, Uebergießen des Kopfes mit kaltem Wasser und innerlich Chlorwasser, im Notfalle Chlorkalk.) Wäßrige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von Ameisensaurem Ammoniak.



Ameisensaures Ammoniak.

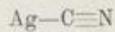
Die Cyanwasserstoffsäure besitzt nur ein einziges Wasserstoffatom, ist daher eine einbasische Säure. Ihre Salze heißen Cyanide (abweichend von der pharmazeutischen Nomenklatur). Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure mit Metall.



Cyanwasserstoff.



Kaliumcyanid
(Kalium cyanatum).



Silbercyanid
(Argentum cyanatum).



Kupfercyanid.



Quecksilbercyanid
(Hydrargyrum cyanatum).



Zinkcyanid
(Zincum cyanatum).

¹⁾ Glykoside sind organische Verbindungen, welche unter dem Einflusse eines Fermentes oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Zucker und gewisse andere Substanzen zerfallen.

Reaktionen. Die Blausäure gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silbercyanid AgCN , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Silbercyanid zersetzt sich beim Erhitzen in Cyan, welches mit purpurvioletter Flamme verbrennt, und in metallisches Silber, welches zurückbleibt. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Silberchlorid AgCl , welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (*Ferum sulfuricum*) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (*Liquor Ferri sesquichlorati*), hierauf mit einem Ueberschuß von Aetzkalilauge, so entsteht nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Berliner Blau. — Dampft man eine neutrale (event. mit Ammoniak neutralisierte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne, so gibt der filtrierte wäßrige Auszug des Rückstandes mit einem Tropfen Eisenchlorid (*Liquor Ferri sesquichlorati*) eine intensiv rote Färbung, welche auf der Bildung von Schwefelcyaneisen (Rhodaneisen) beruht.

Karbide. Mit einigen Elementen (Metallen und Nichtmetallen) vereinigt sich der Kohlenstoff zu Verbindungen, welche Karbide genannt werden, z. B. Calciumkarbid CaC_2 . Diese Karbide werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Kohle und den betreffenden Elementen oder ihren Oxyden bei hohen Temperaturen (im elektrischen Ofen erzeugt man Temperaturen von $3500\text{--}4000^\circ\text{C}$). Einige dieser Karbide haben praktische Bedeutung. Sie werden bei den betreffenden anderen Elementen abgehandelt werden.

Silizium.

Silicium. Si = 28,4. *Verf.*

Das Silizium (der Kieselstoff) ist in der Natur außerordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kieselsauren Salzen ist es fast in jedem Ackerboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Bestandteil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkristall (Amethyst und Rauchtöps sind gefärbte Bergkristalle), Feuerstein, Achat, sämtlich SiO_2 , ferner in Verbindung mit Tonerde im Ton, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspat, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silizium wird erhalten durch Erhitzen von Siliziumfluorid SiF_4 mit metallischem Natrium: $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$. Es existiert in zwei allotropen Modifikationen, als amorphes und kristallisiertes Silizium. Die amorphe Modifikation verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliziumdioxid, die kristallisierte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliziums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden:

Siliziumdioxid, SiO_2 , Kieselsäureanhydrid. Kommt in der Natur vor als Bergkristall, Quarz, Quarzsand, Kiesel, und kann künstlich durch Verbrennen von amorphem Silizium oder durch Glühen der Kieselsäuren erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Siliziumdioxid ist ein weißes Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure HF) löst es auf und bildet damit das gasförmige „Siliziumfluorid“ SiF_4 . Hierauf beruht die Anwendung der Flußsäure zum Ätzen von Glas. Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kieselaurer Salze gelöst; die kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure werden jedoch bei der gleichen Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen“). Aus Kieselsäureanhydrid SiO_2 besteht auch die sog. Infusorienerde (der Kieselgur), welche durch die Kieselpanzer abgestorbener Diatomeen gebildet wird.

Neuerdings ist es gelungen, Kieselsäure (Quarz) im Knallgasgebläse zu schmelzen und aus dem geschmolzenen Quarz (kleine Gefäße herzustellen, welche von hoher Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und gegen Temperatureinflüsse sind. Nur für analytisch-chemische Zwecke benützt.

Orthokieselsäure, SiO_4H_4 , ist wie die Orthokohlensäure nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze von ihr. Ihr inneres Anhydrid, die Metakieselsäure SiO_3H_2 , wird als gallertartige Masse durch Versetzen eines kiesel-sauren Salzes (z. B. Wasserglas) mit einer stärkeren Säure (HCl , H_2SO_4) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach längerem Stehen oder rascher beim Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modifikation. Die Metakieselsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als Silikate bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das Kalium-, Natrium- und Bleisilikat. Erstere beiden werden erhalten durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Kaliumkarbonat bzw. Natriumkarbonat; ihre Lösungen sind unter dem Namen Kaliwasserglas SiO_3K_2 und Natronwasserglas SiO_3Na_2 auch in der Pharmazie bekannt. Das Bleisilikat SiO_3Pb wird durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäureanhydrid erhalten und ist ein wesentlicher Bestandteil des zu optischen Zwecken benutzten Flintglases. Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäureanhydrid SiO_2 erhalten. $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich nur in geringer Anzahl von der Ortho- und Metakieselsäure her; die meisten derivieren von den komplizierter zusammengesetzten Polykieselsäuren, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus mehreren

Molekülen Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Im Vorübergehen seien einige derselben angeführt: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus $3\text{H}_2\text{O}$ entstanden), $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus H_2O entstanden), $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Silikate, ebenso: Bergkristall, Quarz, Feuerstein u. s. w., finden in der Technik ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Glas, Porzellan, Steingut, Schmuckgegenständen. Natron- und Kaliwasserglas dienen als Füllmaterial in der Seifensiederei und werden in der Chirurgie zur Darstellung von sog. Wasserglasverbänden benützt. Bekannt ist ferner ihre Anwendung zum Kitten von Porzellan- und Glasgegenständen.

Siliziumkarbid, SiC . Ist in reinem Zustande durch direkte Vereinigung der Dämpfe von elementarem Silizium und von Kohlenstoff dargestellt worden. Im reinen Zustande farblose, sehr harte, gegen die meisten Agentien sehr widerstandsfähige Kristalle.

Karborundum ist unreines Siliziumkarbid. Es wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{SiC}$ und bildet braune Kristalle, welche an Härte nur noch vom Diamanten übertroffen werden. Man wendet sie an zum Bearbeiten (Schleifen, Bohren) von Stahl, Glas u. dergl. Dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von künstlichem Graphit, s. S. 134.

II. Die Metalle.

Arnold, Supplement. 1. Theil. S. 206 u. f.

Wie schon beim Eingange des Kapitels über die Metalloide erwähnt wurde, läßt sich weder theoretisch noch praktisch eine scharfe Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen ziehen. Daher kommt es, daß von einigen Chemikern gewisse Elemente, welche in der Mitte zwischen diesen beiden Klassen stehen, also gleichsam die Verbindungsglieder zwischen ihnen bilden, zu den Metallen gerechnet werden, während sie von anderen unter die Nichtmetalle gezählt werden. Dies gilt besonders von Antimon, Wismut, Bor, Zinn. — Trotzdem aber hat sich bis jetzt die Klassifizierung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle, weil sie sich als praktisch bewährte, in ziemlich allen Lehrbüchern erhalten.

Physikalisch sind die Metalle charakterisiert durch eine gewisse Härte, durch ihren Glanz und durch ihre Undurchsichtigkeit. Sie sind ferner gute Leiter der Wärme und der Elektrizität. Chemisch kennzeichnen sie sich dadurch, daß sie Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von vorzugsweise basischem Charakter geben. Ihr spez. Gewicht ist ein sehr wechselndes und bewegt sich in sehr großen Zwischenräumen. So ist z. B. das leichteste Metall das Lithium (spez. Gewicht 0,59), das schwerste das Osmium (spez. Gewicht 21,4).

Leichtmetalle. Diejenigen Metalle, deren spez. Gewicht weniger als 5 beträgt, werden leichte genannt. Es gehören hierzu Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, *Aluminium*

Kristalle: hexagonal, regulär, quadratisch, alle kristalle sind in Wasser löslich.
Hg ist das einzige flüssige Metall.
Alle Metalle sind in Wasser löslich.
Hg bei -40°
Li: 63°
K: 423°
Cu: 1084°
Fe: 1770°
W: 3410°
Os: 2870°
Alle Metalle lösen sich in Salpetersäure.
Die Schwermetalle sind in Salpetersäure unlöslich.